

7



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 102 24 341 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 102 24 341.7
㉑ Anmeldetag: 29. 5. 2002
㉒ Offenlegungstag: 17. 7. 2003

㉓ Int. Cl. 7:
C 07 C 27/00
C 07 C 57/05
C 07 C 57/03
C 07 C 51/36
C 07 C 67/08
C 07 C 69/54
C 07 C 69/18

DE 102 24 341 A 1

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

㉔ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉕ Erfinder:
Adami, Christoph, Dr., 69469 Weinheim, DE;
Böhling, Ralf, Dr., 64347 Griesheim, DE;
Machhammer, Otto, Dr., 68163 Mannheim, DE;
Zehner, Peter, Dr., 67071 Ludwigshafen, DE;
Hechler, Claus, Dr., 67063 Ludwigshafen, DE;
Schliephake, Volker, Dr., 67105 Schifferstadt, DE;
Thiel, Joachim, Dr., 67435 Neustadt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ㉖ Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure und/oder deren Ester sowie von Propionsäure und/oder deren Ester im Verbund
- ㉗ In einer Aufarbeitungszone werden aus dem Acrylsäure und Nebenkomponenten enthaltenden Produktgasgemisch einer heterogen katalysierten Gasphasenpartialoxidation sowohl eine Zielproduktacrylsäurequalität als auch ein Acrylsäure Neben-Stoffgemisch abgetrennt. Die Zielproduktqualität weist einen geringeren Gehalt an Nebenkomponenten auf als das Neben-Stoffgemisch. Die im letzteren enthaltene Acrylsäure wird, gegebenenfalls nach vorab erfolgter Veresterung, durch Hydrierung in Propionsäure und/oder deren Ester überführt.

DE 102 24 341 A 1

Beschreibung

[0001] Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure und/oder deren Ester sowie von Propionsäure und/oder deren Ester im Verbund.

[0002] Acrylsäure, entweder für sich oder in Form ihrer Salze oder ihrer Ester, ist insbesondere zur Herstellung von Polymerisaten für die verschiedensten Anwendungsgebiete (z. B. Klebstoffe, Superabsorber, Bindemittel) von Bedeutung. Acrylsäureester sind durch direkte Veresterung von Acrylsäure mit dem entsprechenden Alkohol, z. B. Alkanol, erhältlich.

[0003] Propionsäure wird z. B. in Form ihrer Ca- bzw. Na-Salze zur Konservierung von Futter- und Lebensmitteln eingesetzt oder als Ausgangsstoff zur Herstellung von Herbiziden verwendet. Ester der Propionsäure werden u. a. als Lösungsmittel, Weichmacher oder Comonomere (Vinylpropionat) angewendet.

[0004] Unter anderem ist Acrylsäure durch selektive heterogen katalysierte Gasphasenpartialoxidation von Propan, Propen und/oder Acrolein erhältlich. Dabei werden diese Ausgangsgase, in der Regel mit inerten Gasen wie Stickstoff, CO₂, Wasserdampf, molekularem Wasserstoff, Edelgasen, anderen gesättigten und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen verdünnt, im Gemisch mit molekularem Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen sowie gegebenenfalls erhöhtem Druck über übergangsmetallische Mischoxidkatalysatoren geleitet und oxidativ in ein Acrylsäure enthaltendes Produktgasgemisch umgewandelt (z. B. EP-A 1090684, DE-A 101 22 027, DE-A 101 01 695, DE-A 100 59 713, DE-A 100 28 582, DE-A 199 55 168, DE-A 199 55 176, EP-A 1159247, DE-A 199 48 248 und DE-A 199 48 241).

[0005] Nachteilig an der vorgenannten partiell oxidativen Herstellweise von Acrylsäure ist, dass in ihrem Rahmen nicht nur das Hauptprodukt Acrylsäure sondern zusätzlich für den gasphasenkatalytisch oxidativen Herstellungsweg typische Nebenkomponenten gebildet werden. Diese sind insbesondere Alkancarbonsäuren (wie Ameisensäure, Essigsäure und/oder Propionsäure) und/oder Aldehyde (wie Acrolein, Methacrolein, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, Benzaldehyd, Furfurale und Crotonaldehyd) sowie Allylacrylat.

[0006] Bezogen auf die gebildete Menge an Acrylsäure können die genannten Nebenkomponenten in Gesamt Mengen von bis zu 5 Gew.-% (im Falle der Aldehyde (einschließlich Allylacrylat)) und 5 Gew.-% (im Fall der Alkancarbonsäuren) gebildet werden.

[0007] Nachteilig an diesen Nebenkomponenten ist, dass sich ein Beisein der meisten von ihnen im Rahmen einer Acrylsäureverwendung als nachteilig erweist.

[0008] Würde beispielsweise eine Alkancarbonsäuren als Nebenkomponenten enthaltende Acrylsäure zur Herstellung von Estern aus C₁-C₈-Alkanolen und Acrylsäure verwendet, würden in Nebenreaktionen auch die entsprechenden Ameisensäure-, Essigsäure- und/oder Propionsäureester gebildet, was die Ausbeute an gewünschtem Acrylsäureester, bezogen auf die eingesetzte Menge an Alkanol, mindert.

[0009] Setzt man die im Beisein der Aldehyde gebildeten Acrylsäureester oder solche Aldehyde enthaltende Acrylsäure selbst zu radikalischen Polymerisationen ein, wirkt sich der Aldehydgehalt in der Regel z. B. insofern nachteilig aus, als er z. B. die Induktionszeit von Polymerisationsreaktionen, d. h. den Zeitraum zwischen dem Erreichen der Polymerisationstemperatur und dem tatsächlichen Beginn der Polymerisation, beeinflusst. Ferner beeinflusst er in der Regel den Polymerisationsgrad und kann in den Polymerisaten auch Verfärbungen verursachen. Allylacrylat wirkt in gleicher Weise nachteilig. Allylacrylat soll deshalb in dieser

Schrift als Aldehyd aufgefaßt werden.

[0010] Bei der Gewinnung von Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch einer selektiven heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propan, Propen und/oder Acrolein ist es daher im Hinblick auf eine Weiterverwendbarkeit der gewonnenen Acrylsäure nicht nur erforderlich, die Acrylsäure aus der Gasphase abzutrennen, sondern die Acrylsäure muss gleichzeitig möglichst weitgehend von den vorstehend aufgeführten Nebenkomponenten abgetrennt werden.

[0011] Üblicherweise wird zu diesem Zweck so vorgegangen, dass man die Acrylsäure in Begleitung eines Teils der relevanten Nebenkomponenten, gegebenenfalls nach vorheriger direkter und/oder indirekter Kühlung des Produktgasgemisches der Gasphasenoxidation, aus diesem Produktgasgemisch durch Absorption zunächst in ein geeignetes Absorptionsmittel (in der Regel Wasser oder ein hochsiedendes organisches Lösungsmittel) aufnimmt und nachfolgend die Acrylsäure durch destillative, rektifikative, extraktive und/oder kristallisative Verfahren sowohl vom Absorptionsmittel als auch von den Nebenkomponenten weitestgehend abtrennt (vgl. z. B. DE-A 101 15 277, EP-A 982289, EP-A 982288, EP-A 982287, DE-A 196 06 877, DE-A 196 31 645 und DE-A 102 18 419 sowie der in diesen Schriften zitierte Stand der Technik).

[0012] Alternativ dazu kann das Produktgasgemisch der selektiven heterogen katalysierten Gasphasenpartialoxidation, gegebenenfalls nach vorab erfolgter Kühlung, auch einer fraktionierenden Kondensation unterworfen werden, wie es z. B. die DE-A 197 40 253, die DE-A 196 27 847 und die DE-A 199 24 532 beschreiben. Die der Kondensationskolonne dabei entnommene Acrylsäurequalität kann bei Bedarf z. B. kristallisativ weiter aufgearbeitet werden.

[0013] Die Summe aller Aufarbeitungsschritte wird in dieser Schrift als Aufarbeitungszone bezeichnet. Ihr (dies gilt auch für das erfindungsgemäße Verfahren) wird in der Regel eine Acrylsäurequalität entnommen, deren Gehalt an Acrylsäure ≥ 90 Gew.-% beträgt. Häufig liegt der Acrylsäuregehalt der der Aufarbeitungszone (dies gilt auch für das erfindungsgemäße Verfahren) entnommenen Acrylsäurequalität bei ≥ 95 Gew.-%, oft bei ≥ 98 Gew.-%, vielfach bei ≥ 99 Gew.-% und teilweise sogar bei $\geq 99,5$ Gew.-%. Der Gesamtgehalt der vorgenannten Acrylsäurequalitäten (auch der erfindungsgemäß entnommenen) an aldehydischen Nebenkomponenten beträgt üblicherweise ≤ 2000 Gew.ppm, oft ≤ 1000 Gew.ppm, vielfach ≤ 500 Gew.ppm, teilweise ≤ 250 Gew.ppm oder ≤ 100 Gew.ppm und in günstigen Fällen sogar ≤ 50 Gew.ppm bzw. ≤ 20 Gew.ppm oder ≤ 10 Gew.ppm.

[0014] In entsprechender Weise liegt der Gesamtgehalt der vorgenannten Acrylsäurequalitäten (auch der erfindungsgemäß entnommenen) an Alkancarbonsäuren in der Regel gleichzeitig bei ≤ 5000 Gew.ppm, oft ≤ 3000 Gew.ppm, vielfach ≤ 2000 Gew.ppm, in günstigen Fällen bei ≤ 500 Gew.ppm oder ≤ 250 Gew.ppm sowie manchmal bei ≤ 200 Gew.ppm oder ≤ 100 Gew.ppm.

[0015] Problematisch an der skizzierten Art und Weise der Aufarbeitung des Produktgasgemisches der selektiven heterogen katalysierten Gasphasenpartialoxidation zur Gewinnung von Acrylsäure ist jedoch, dass das Siede- und/oder Kristallisationsverhalten eines Teils der unerwünschten Nebenkomponenten demjenigen von Acrylsäure ähnelt.

[0016] So liegt der Siedepunkt mehrerer aldehydischer Nebenkomponenten bei Normaldruck im Bereich $T_s \pm 60^\circ\text{C}$ bzw. im Bereich $T_s \pm 50^\circ\text{C}$, bzw. $\pm 40^\circ\text{C}$, wobei T_s der Siedepunkt von Acrylsäure bei Normaldruck (1 atm) ist.

[0017] In ähnlicher Weise fallen bei Normaldruck der Siedepunkt von Acrylsäure und Propionsäure nahezu zusammen, wohingegen z. B. Essigsäure sich bei einer kristallisa-

tiven Trennung an Acrylsäure klammert.

[0018] Eine signifikante Abtrennung der Nebenkomponten von Hauptprodukt Acrylsäure ist deshalb nur unter Ausbildung von Fraktionen möglich, die zwar einerseits die Nebenkomponten angereichert, andererseits, infolge der Schwere der Trennung, aber auch noch nennenswerte Anteile an Acrylsäure enthalten.

[0019] Um in der Aufarbeitungszone zu hohe Acrylsäureverluste zu vermeiden, werden vorgenannte Fraktionen daher in der Regel nicht unmittelbar aus der Aufarbeitungszone herausgeführt, sondern wenigstens teilweise an einem anderen Ort der Aufarbeitungszone, der vom Ort ihrer Bildung verschieden ist, in die Aufarbeitungszone rückgeführt.

[0020] Die ist jedoch insofern von Nachteil als sich als Ergebnis eingehender Forschung gezeigt hat, dass wenigstens ein Teil der Nebenkomponten die Polymerisationsneigung von Acrylsäure zu erhöhen vermag, weshalb mit einer solchen Rückführung im Regelfall eine erhöhte Polymerisationsbildung in der Aufarbeitungszone einhergeht.

[0021] Die Ausbildung von Nebenkomponten angereichert enthaltenden Fraktionen in der Aufarbeitungszone ist auch unter einem anderen Blickwinkel nicht immer wünschenswert. Nämlich dann, wenn man berücksichtigt, dass die Korrosionswirkung von z. B. niederen Alkancarbonensäuren beträchtlich ist, weshalb ihre lokale Anhäufung, insbesondere im Fall von Ameisensäure, vermieden werden sollte.

[0022] Wünschenswert wäre daher ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure, das von einer selektiven heterogen katalysierten Gasphasenpartialoxidation von Propan, Proben und/oder Acrolein ausgeht und bei dem man aus der Aufarbeitungszone neben einer Acrylsäurezielproduktqualität ein Nebenkomponten und Acrylsäure enthaltendes Stoffgemisch abtrennt, ohne die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens aufgrund von Acrylsäureverlusten ausgeprägt zu beeinträchtigen. Ein solches Verfahren wäre gleichzeitig ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäureestern, läßt sich Acrylsäure doch in gleicher Weise durch direkte Umsetzung mit dem entsprechenden Alkohol in den zugehörigen Acrylsäureester überführen.

[0023] Als Problemlösung wird ein Verfahren zur Verfügung gestellt, bei dem man Acrylsäure und/oder deren Ester und Propionsäure und/oder deren Ester im Verbund herstellt und das dadurch gekennzeichnet ist, dass man

a) in einer ersten Zone, der Reaktionszone, Propan, Propan und/oder Acrolein einer selektiven heterogen katalysierten Gasphasenpartialoxidation unter Bildung eines Produktgasgemisches A, das als Hauptprodukt Acrylsäure und als Nebenkomponten Aldehyde und/oder gesättigte Alkancarbonensäuren enthält, unterwirft, b) in einer zweiten Zone, der Aufarbeitungszone, aus dem Produktgasgemisch A

i) einerseits als Zielprodukt eine Acrylsäurequalität abtrennt, deren Gehalt an Acrylsäure, ≥ 90 Gew.-% beträgt, und gleichzeitig

ii) andererseits ein Acrylsäure enthaltendes Neben-Stoffgemisch abtrennt, das dadurch charakterisiert ist, dass entweder sein auf die enthaltene Menge an Acrylsäure bezogener Gesamtgehalt (in mol.-%) an Aldehyden und/oder sein auf die enthaltene Menge an Acrylsäure bezogener Gesamtgehalt (in mol.-%) an Alkancarbonensäuren größer ist, als der jeweilige, in gleicher Weise bezogene, Aldehyd- und/oder Alkancarbonensäuregehalt der unter i) abgetrennten Acrylsäurequalität,

und

c) die im unter ii) abgetrennten Neben-Stoffgemisch enthaltene Acrylsäure, gegebenenfalls nach erfolgter Veresterung, durch Hydrierung mittels molekularem Wasserstoff in Propionsäure und/oder deren Ester überführt.

[0024] Das erfindungsgemäße Verfahren fußt unter anderem darauf, dass Propionsäure und/oder deren Ester aus Acrylsäure und/oder deren Ester durch Hydrierung mit molekularem Wasserstoff erhältlich ist.

[0025] Beispielsweise empfiehlt die DE-A 23 10 754 ein heterogen katalysiertes (als Katalysator wird ein Trägerkatalysator empfohlen, auf den als katalytisch aktives Material Palladium aufgebracht ist) Verfahren, das unter Druck in der Flüssigphase durchgeführt wird. Bevorzugt wird das Verfahren der DE-A 23 10 754 in einem Flüssigwirbelbett ausgeführt. Grundlage der Flüssigphase ist ein Lösungsmittel. Als solches kommt z. B. Wasser in Betracht. Bevorzugtes Lösungsmittel ist jedoch Propionsäure.

[0026] Um eine Kontrolle der natürlichen Polymerisationsneigung der Acrylsäure zu ermöglichen, wird die vorgenannte Hydrierung in zweckmäßiger Weise bei mäßigen Temperaturen (z. B. 20 bis 80°C) sowie mäßigen Wasserstoffdrücken (z. B. 1 bis 10 atm) durchgeführt.

[0027] Aus Polyhydron, Vol. 15, No. 8, 1241-1251 (1966) ist bekannt, Propionsäure durch homogene katalytische (an Ruthenium-Phosphin-Komplexen) Hydrierung in der Flüssigphase (bevorzugtes Lösungsmittel ist Methanol) zu erzeugen. Typische Reaktionstemperaturen betragen dabei 60°C und der Wasserstoffdruck kann z. B. bei 3 MPa liegen.

[0028] Das polnische Patent PL-94748 empfiehlt, Propionsäure durch heterogen katalysierte Hydrierung in der Gasphase herzustellen. Als Katalysator wird dabei ein Kupfer-Zink-Katalysator als zweckmäßig erachtet, der auf Aluminiumoxid aufgebracht ist. Der Hydrierungsprozess verläuft bei z. B. Temperaturen von 250 bis 350°C im Katalysatorfestbett bei Drücken von Normaldruck bis 6 atm mit Propionsäureselektivitäten von wenigstens 95 mol.-%. Mit Vorteil wird die Acrylsäure in der Gasphase mittels Wasserdampf verdünnt. Durch Verflüssigen der Propionsäuredämpfe in Kühlern kann unmittelbar das fertige Produkt gewonnen werden.

[0029] In Chem. Prum., 37 (1987) 651 bis 653 wird die Möglichkeit der Herstellung von Propionsäure durch katalytische Hydrierung von Acrylsäure in der Gasphase an geträgerten Metallkatalysatoren (Pd, Ni, Cu, Zn) offenbart.

[0030] Die DE-A 28 34 691 offenbart z. B. ein Verfahren zur Herstellung von Propionsäureethylester durch katalytische Hydrierung von Acrylsäureethylester. Als Katalysatoren werden dabei Rhodiumkomplexverbindungen eingesetzt.

[0031] Ähnliche Katalysatoren empfiehlt auch die EP-A 408338 zur katalytischen Hydrierung von Acrylsäurederivaten.

[0032] Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 60 (1975) 75-80 lehrt eine kathodische Reduzierung von Acrylsäure zu Propionsäure an einer platinisierten Platinelektrode.

[0033] Gemäß J. Electroanalytical Chem., M. Byrne, A. Kuhn; 60 (1975), 75-80 kann die Hydrierung von Acrylsäure zu Propionsäure sogar bakteriell erfolgen.

[0034] Prinzipiell können alle vorgenannten Verfahrensweisen für den Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens angewendet werden.

[0035] Das erfindungsgemäße Verfahren fußt aber auch darauf, dass bei den meisten Verwendungen von Propionsäure ein Beiszin geringer Mengen an Ameisensäure bzw. Essigsäure nur wenig störend ist. Auch das Problem der de-

stillativ kaum zu bewerkstellenden Abtrennung von Propionsäure aus Acrylsäure ist bei Anwendung der erfindungsgemäßen Hydrierungsvariante so gut wie aufgehoben. Da Propionsäure und ihre Ester nicht für Zwecke von radikalischen Polymerisationen verwendet werden, vermögen gegebenenfalls in ihnen enthaltene Aldehyde eine solche auch nicht negativ zu beeinträchtigen.

[0036] Nachfolgend seien zwei bzw. drei Gestaltungsvarianten von im erfindungsgemäßen Verfahren anwendbaren Aufarbeitungszonen, einschließlich der aus diesen in zweckmäßiger Weise erfindungsgemäß abzutrennenden, Acrylsäure und Nebenkomponenten enthaltenden, und nachfolgend für Hydrierzwecke zu verwendenden Nebestoffgemische, näher ausgeführt.

[0037] Einer ersten Gestaltungsvariante liegt die Verfahrensweise der EP-A 982288 zugrunde.

[0038] In an sich bekannter Weise wird zunächst in einer Reaktionszone eine selektive heterogen katalysierte Gasphasenpartialoxidation von Propan, Propen und/oder Acrolein durchgeführt, wie es die EP-A 982288 beispielsweise in Spalte 3 beschreibt.

[0039] Das dabei anfallende Produktgasgemisch A enthält üblicherweise, jeweils bezogen auf das gesamte Reaktionsgasgemisch, 1 bis 30 Gew.-% Acrylsäure, 0,05 bis 1 Gew.-% Propen, 0,05 bis 1 Gew.-% Acrolein, 0,05 bis 10 Gew.-% molekularen Sauerstoff, 0,05 bis 2 Gew.-% Ameisensäure, 0,05 bis 2 Gew.-% Essigsäure, 0,01 bis 2 Gew.-% Propionsäure, 0,05 bis 1 Gew.-% Formaldehyd, 0,05 bis 2 Gew.-% sonstige Aldehyde wie Furfural und Benzaldehyd, 0,01 bis 0,5 Gew.-% (als Gesamtmenge) an Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid sowie 20 bis 97 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 97 Gew.-% inerte Verdünnungsgase. Letztere können insbesondere gesättigte C₁-C₆-Kohlenwasserstoffe, z. B. 0 bis 95 Gew.-% Methan und/oder Propan, daneben 1 bis 30 Gew.-% Wasserdampf, 0,05 bis 15 Gew.-% Kohlendioxide und 0 bis 95 Gew.-% Stickstoff, jeweils bezogen auf 100 Gew.-% Produktgasgemisch A, enthalten.

[0040] In der Aufarbeitungszone werden die Acrylsäure und ein Teil der Nebenkomponenten zunächst in einer ersten Verfahrensstufe aus dem Produktgemisch A in einem hochsiedenden organischen Lösungsmittel absorbiert.

[0041] Vorzugsweise liegt der Siedepunkt des hochsiedenden organischen Lösungsmittels bei Normaldruck wenigstens 20°C, insbesondere 50°C, stärker bevorzugt 70°C über dem Siedepunkt der Acrylsäure. Bevorzugte Lösungsmittel, wobei in vorliegender Anmeldung der Begriff Lösungsmittel auch Lösungsmittelgemische umfaßt, haben Siedepunkte (bei Normaldruck) von 180 bis 400°C, insbesondere von 220 bis 360°C. Günstige Lösungsmittel sind hochsiedende, hydrophobe organische Lösungsmittel, die keine nach außen wirkende polare Gruppe enthalten, wie z. B. aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Mittellölfractionen aus der Paraffindestillation, oder Äther mit sperrigen Gruppen am O-Atom, oder Gemische davon, wobei diesen vorteilhafterweise ein polares Lösungsmittel, wie das in der DE-A-43 08 087 offenbarte 1,2-Dimethylphthalat, zugesetzt wird. Weiterhin eignen sich Ester der Benzoesäure und Phthalsäure mit geradkettigen, 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkanolen, wie Benzoesäure-n-butylester, Benzoesäuremethylester, Benzolsäureethylester, Phthalsäuredimethylester, Phthalsäurediethylester, sowie sogenannte Wärmeträgeröle, wie Diphenyl, Diphenylether oder deren Chlorderivate und Triarylalkane, z. B. 4-Methyl-4'-benzyl-diphenylmethan und dessen Isomere 2-Methyl-2'-benzyl-diphenylmethan, 2-Methyl-4'-benzyl-diphenylmethan und 4-Methyl-2'-benzyl-diphenylmethan. Ein besonders bevorzugtes Lösungsmittel ist ein Lösungsmittelgemisch aus Diphenyl und Diphenylether, bevorzugt in der azeotro-

pen Zusammensetzung, insbesondere aus etwa 25 Gew.-% Diphenyl (Biphenyl) und etwa 75 Gew.-% Diphenylether, beispielsweise das im Handel erhältliche Diphyll®. Vorzugsweise enthält dieses Lösungsmittelgemisch weiterhin ein polares Lösungsmittel wie Dimethylphthalat in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Lösungsmittelgemisch.

[0042] Nachfolgend bezeichnen die Begriffe Hoch- oder Schwersieder, Mittelsieder und Leichtsieder sowie entsprechend adjektivisch gebrauchte Begriffe Verbindungen, die bei Normaldruck einen höheren Siedepunkt als die Acrylsäure besitzen (Hochsieder) bzw. solche, die in etwa den gleichen Siedepunkt wie Acrylsäure besitzen (Mittelsieder) bzw. solche, die einen niedrigen Siedepunkt als Acrylsäure besitzen (Leichtsieder).

[0043] Vorteilhafterweise wird das heiße Produktgasgemisch A durch Teilverdampfen des Lösungsmittels in einem Direktkondensator oder Quenchapparat vor der Absorption abgekühlt. Hierfür eignen sich insbesondere Venturiwäscher, Blasensäulen oder Sprühkondensatoren. Dabei kondensieren die schwersiedenden Nebenkomponenten des Reaktionsgases in das nicht verdampfte Lösungsmittel. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein Teilstrom des nicht verdampften Lösungsmittels, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% des der Absorptionskolonne zugeführten Massenstroms, abgezogen und einer Lösungsmittelreinigung unterworfen. Hierbei wird das Lösungsmittel überdesilliert und zurück bleiben die schwersiedenden Nebenkomponenten, die – bei Bedarf weiter eingedickt – entsorgt, z. B. verbrannt, werden können. Diese Lösungsmitteldestillation dient der Vermeidung einer zu hohen Konzentration an Schwersiedern im Lösungsmittelstrom. Das überdesillierte Lösungsmittel wird vorzugsweise dem beladenen Lösungsmittelstrom aus der Absorptionskolonne zugeführt.

[0044] Die Absorption erfolgt in einer Gegenstromabsorptionskolonne, die grundsätzlich mit jeder Art von Kolonneneinbauten, vorzugsweise mit Füllkörpern oder strukturierten Packungen, bestückt ist, und die von oben mit Lösungsmittel beaufschlagt wird. Das gasförmige 1 Reaktionsprodukt und gegebenenfalls verdampftes Lösungsmittel aus dem Quenchapparat werden von unten in die Kolonne eingeleitet und anschließend auf Absorptionstemperatur abgekühlt. Die Abkühlung erfolgt vorteilhafterweise durch Kühlkreise, d. h. erwärmtes beladenes Lösungsmittel wird aus der Kolonne abgezogen, in Wärmetauschern abgekühlt und wieder an einer Stelle oberhalb der Abzugsstelle der Kolonne zugeführt. Nach der Absorption befinden sich im wesentlichen alle Schwersieder, der größte Teil der Acrylsäure sowie ein Teil der Leichtsieder im Lösungsmittel.

[0045] Der verbleibende, nicht absorbierte Rest des Produktgasgemisches A wird weiter abgekühlt, um den darin enthaltenen kondensierbaren Teil an leichtsiedenden Nebenkomponenten wie Wasser, Formaldehyd und Essigsäure, durch Kondensation davon abzutrennen. Dieses Kondensat wird im folgenden Sauerwasser genannt. Der dann noch verbleibende Gasstrom besteht überwiegend aus Stickstoff, Kohlenoxiden und nicht umgesetzten Edukten. Vorzugsweise wird dieser teilweise wieder als Verdünnungsgas, im folgenden Kreisgas genannt, der Reaktionszone zugeführt. Der andere Teil wird als Abgas ausgeschleust und vorzugsweise verbrannt.

[0046] In der nächsten Verfahrensstufe der Aufarbeitungszone wird die Acrylsäure zusammen mit den mittelsiedenden Komponenten sowie enthaltenen leichtsiedenden Nebenkomponenten vom Lösungsmittel abgetrennt.

[0047] Diese Abtrennung erfolgt mittels Rektifikation wobei grundsätzlich jeder Rektifikationskolonne verwendet werden kann. Vorteilhafterweise wird hierzu eine Kolonne

mit Dual-flow-Böden verwendet. Im Auftriebsteil der Kolonne wird die Acrylsäure vom Lösungsmittel und den mittelsiedenden Nebenkomponten, wie Maleinsäureanhydrid, weitgehend frei destilliert. Um den Leichtsiederanteil in der Acrylsäure zu reduzieren, wird vorteilhafterweise der Auftriebsteil der Kolonne verlängert und die Acrylsäure als Seitenabzug aus der Kolonne in einer Qualität von ≥ 95 Gew.-% Acrylsäure abgezogen.

[0048] Am Kopf der Kolonne wird dann nach einer Partialkondensation ein an Leichtsiedern reicher Strom abgezogen. Da dieser Strom aber noch signifikante Mengen an Acrylsäure enthält, würde er normalerweise in die Absorptionsstufe rückgeführt.

[0049] Erfindungsgemäß wird er jedoch zweckmäßig als Neben-Stoffgemisch aus der Aufarbeitungszone herausgeführt und der Hydrierung der darin enthaltenen Acrylsäure, gegebenenfalls nach vorher erfolgter Veresterung der Acrylsäure, zugeführt. In typischer Weise enthält das solchermaßen weggeführte Neben-Stoffgemisch:

98 Gew.-% Acrylsäure,
0,94 Gew.-% Essigsäure,
0,98 Gew.-% Wasser,
57 Gew.-ppm Acrolein,
327 Gew.-ppm Propionsäure,
35 Gew.-ppm Furfurale,
303 Gew.-ppm Allylacrylat,
11 Gew.-ppm Maleinsäureanhydrid und
350 Gew.-ppm Diacrylsäure.

[0050] Im Unterschied dazu enthält die als Zielprodukt abgetrennte Acrylsäure in der Regel:

≥ 99 Gew.-% Acrylsäure,
 ≤ 2000 Gew.-ppm Essigsäure,
 ≤ 15 Gew.-ppm Acrolein,
 ≤ 350 Gew.-ppm Propionsäure,
 ≤ 15 Gew.-% Furfurale,
 ≤ 150 Gew.-ppm Allylacrylat,
 ≤ 20 Gew.-ppm Maleinsäureanhydrid,
 ≤ 550 Gew.-ppm Diacrylsäure und
 ≤ 100 Gew.-ppm Wasser.

[0051] Aus dem Sumpf der Rektifikationskolonne wird ein Strom abgezogen, der vorwiegend Lösungsmittel enthält. Vor der Rückführung in die Absorptionsstufe wird der Lösungsmittelstrom weitgehend von Acrylsäure abgereinigt, um erneut Acrylsäure aus Produktgasgemisch A aufnehmen zu können. Die Abreicherung des Lösungsmittels von Acrylsäure erfolgt vorzugsweise durch Strippen mit Inertgas, besonders bevorzugt mit einem Teilstrom des Kreisgases, oder für den Fall, daß Propan Verdünnungsgas ist, mit Propan.

[0052] Das Strippen erfolgt in der Regel bei Drücken von etwa 1,1 bis 2,0 bar, bevorzugt bei Drücken von 1,3 bis 1,6 bar sowie bei Temperaturen von ca. 80 bis 12000, bevorzugt von 110 bis 12000. Beim Strippen wird der zu reinigende Lösungsmittelstrom am Kopf einer Strippkolonne aufgegeben; er fließt über die Einbauten in Richtung Sumpf. Im Gegenstrom wird in den Sumpf der Strippkolonne das Strippgas eingeleitet. Während das Strippgas in Richtung Kolonnenkopf strömt, nimmt es Acrylsäure aus dem flüssigen Lösungsmittelstrom auf, so daß aus dem Sumpf der Strippkolonne ein gereinigter Lösungsmittelstrom abgezogen werden kann, der eine Acrylsäurekonzentration von maximal 1 Gew.-%, bevorzugt von maximal 0,5 Gew.-% enthält. Dieses weitgehend acrylsäurefreie Lösungsmittel kann anschließend wieder zur Absorptionsstufe rezirkuliert werden.

[0053] Das mit Acrylsäure beladene Strippkreisgas wird zweckmäßigerweise in die Stufe, in der die Teilverdampfung des Lösungsmittels erfolgt, oder in die Absorptionsko-

lonne rezirkuliert.

[0054] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Sauerwasser, das ebenfalls noch Acrylsäure gelöst enthalten kann, mit einem Teilstrom des wie vorstehend beschrieben von Acrylsäure nahezu befreiten Lösungsmittelanteils extraktiv behandelt. Der wäßrige Strom aus der Sauerwasserextraktion kann noch eingengt und nachfolgend entsorgt werden. Der organische Strom wird ebenfalls in die Absorptionsstufe rückgeführt.

[0055] Die konkreten Verfahrensbedingungen für die eben beschriebene Aufarbeitungszone können der EP-A 982 288 entnommen werden.

[0056] Das Herausführen des Neben-Stoffgemisches aus der Aufarbeitungszone (verglichen mit seiner Rückführung in die Absorptionsstufe) bewirkt eine verringerte Polymerisationsbildung in der Aufarbeitungszone, in welcher die einzelnen Arbeitsschritte selbstredend in an sich bekannter Weise im Beisein von Polymerisationsinhibitoren wie z. B. Phenothiazion oder Monomethylether des Hydrochinons durchgeführt werden.

[0057] Einer zweiten Gestaltungsvariante liegt die Verfahrensweise der DE-A 101 15 277 zugrunde. Im Unterschied zum Aufarbeitungsverfahren der EP-A 982 288 wird im Aufarbeitungsverfahren der DE-A 101 15 277 der Sumpfstrom aus der Gegenstromabsorptionskolonne, der neben dem Lösungsmittel etwa 10 bis 40 Gew.-% Acrylsäure, im wesentlichen alle Schwersieder sowie einen Teil der Leichtsieder enthält, in den oberen Bereich einer ersten Rektifikationskolonne I aufgegeben, und in der Rektifikationskolonne I bei einer Sumpftemperatur von 165 bis 210, bevorzugt von 180 bis 20000, besonders bevorzugt von 190 bis 19500 und entsprechenden Drücken von 100 bis 500 mbar, bevorzugt 180 bis 350 mbar und besonders bevorzugt 250 bis 290 mbar in einen Kopfstrom, der überwiegend, d. h. zu etwa 70 bis 95 Gew.-%, Acrylsäure, im wesentlichen alle Leichtsieder, einen Teil der Schwersieder sowie Reste des Lösungsmittels enthält, und in einen Sumpfstrom aufgetrennt, wobei letzterer überwiegend das Lösungsmittel und nur in geringen Anteilen, zu etwa 0,1 bis 1,5 Gew.-%, Acrylsäure enthält. Der Kopfstrom wird zur rektifikativen Gewinnung der Zielproduktacrylsäurequalität weitergeleitet, und der Sumpfstrom wird in die Absorptionsstufe rückgeführt, d. h., in den oberen Bereich der Gegenstromabsorptionskolonne aufgegeben (in einer speziellen Ausführungsform wird das Sauerwasser, das noch Acrylsäure gelöst enthalten kann, mit einem kleinen Teilstrom des Sumpfstroms extraktiv behandelt. Der wäßrige Strom der Sauerwasserextraktion kann dann entsorgt werden, während der organische Strom ebenfalls in die Absorptionsstufe rückgeführt wird).

[0058] Bezüglich der trennwirksamen Einbauten in die Rektifikationskolonne I gibt es grundsätzlich keine Einschränkungen. Es können gleichermaßen Siebböden, Dual-Flow-Böden, Ventilböden, Füllkörper oder Packungen eingesetzt werden. Bevorzugt werden jedoch Dual-Flow-Böden.

[0059] Die Gewinnung der Zielproduktacrylsäurequalität aus dem Kopfstrom erfolgt bevorzugt in folgenden Verfahrensschritten:

- Abtrennung eines Reststroms, der neben Acrylsäure die Leichtsieder, sowie einen Teil der Mittelsieder und einen Teil der Schwersieder enthält sowie eines Teilstroms, der im wesentlichen frei von Leichtsiedern ist und
- Gewinnung der Zielproduktacrylsäurequalität aus dem Teilstrom.

[0060] Bevorzugt wird für dieses Trennproblem eine

Trennblechrektifikationskolonne mit zwei Kondensatoren und einem Verdampfer verwendet. Als Einbauten eignen sich in besonderem Maß Dual-Flow-Böden.

[0061] Der aus der Rektifikationskolonne I kommende Kopfstrom wird zunächst kondensiert und läuft dann in der linken Teilkolonne (Abtriebskolonne) der verwendeten Trennblechkolonne abwärts. Im Gegenzug steigt Dampf, vorwiegend dampfförmige Acrylsäure, aus dem Sumpf nach oben und strippt dabei die Leichtsieder aus der Flüssigkeit, so daß der im Sumpf ankommende Flüssigkeitsstrom nahezu leichtsiederfrei ist. Am Kopf dieser Teilkolonne wird dann nach Kondensation ein an Leichtsiedern reicher Strom abgezogen. Da dieser Strom aber noch signifikante Mengen an Acrylsäure enthält, wird er normalerweise in die Absorptionsstufe und/oder in den Quenchapparat zurückgefahren. Erfindungsgemäß wird dieser an Leichtsiedern reiche, Acrylsäure enthaltende Strom dagegen als Neben-Stoffgemisch aus der Aufarbeitungszone heraus- und der erfindungsgemäßen Hydrierung, gegebenenfalls nach vorab erfolgter Veresterung der Acrylsäure, zugeführt.

[0062] In der Regel weist das so weggeführte Neben-Stoffgemisch folgende Gehalte auf:

87 Gew.-% Acrylsäure,
6 Gew.-% Essigsäure,
5 Gew.-% Wasser,
0,7 Gew.-% Ameisensäure
1500 Gew.-ppm Acrolein,
1000 Gew.-ppm Allylacrylat,
400 Gew.-ppm Maleinsäureanhydrid,
150 Gew.-ppm Propionsäure und
10 Gew.-ppm Furfurale.

[0063] Die Gewinnung der Zielproduktacrylsäurequalität aus dem im Sumpf ankommenden Flüssigkeitsstrom erfolgt in der rechten Teilkolonne (Auftriebskolonne) der Trennblechkolonne (diese könnte auch durch einen kristallisativen Trennschritt ersetzt werden). Die Abtriebskolonne und die Auftriebskolonne haben dabei einen gemeinsamen Sumpf. Dieser enthält vorwiegend das Lösungsmittel, das, gegebenenfalls nach einer Reinigung, z. B. durch Verdampfung in einem Quench, in die Absorptionsstufe rezirkuliert. In der Auftriebskolonne steigt der im wesentlichen an Leichtsiedern freie Acrylsäuredampf nach oben, wobei die Mittelsieder und Schwersieder durch den flüssigen Rücklauf aus dem Dampf ausgewaschen werden. Am Kolonnenkopf wird der Brüden kondensiert, ein Teil wird am Kopf als Zielproduktacrylsäurequalität abgezogen und der Rest bildet flüssigen Rücklauf.

[0064] Die Zielproduktacrylsäurequalität weist dabei üblicherweise folgende Gehalte auf:

> 99 Gew.-% Acrylsäure,
< 2000 Gew.-ppm Essigsäure,
< 100 Gew.-ppm Wasser,
< 10 Gew.-ppm Ameisensäure,
< 100 Gew.-ppm Allylacrylat,
< 100 Gew.-ppm Maleinsäureanhydrid,
< 250 Gew.-ppm Propionsäure und
< 260 Gew.-ppm Furfurale.

[0065] Die neuen Verfahrensbedingungen für die oben beschriebene Aufarbeitungszone können der DE-A 10 11 52 779 entnommen werden.

[0066] Das Herausführen des Neben-Stoffgemisches aus der Aufarbeitungszone (verglichen mit seiner Rückführung in die Absorptionsstufe) bewirkt eine verringerte Polymerisationsbildung in der Aufarbeitungszone, in welcher die einzelnen Arbeitsschritte selbstredend in an sich bekannter Weise im Beisein von Polymerisationsinhibitoren wie z. B. Phenothiazin oder Monomethylether des Hydrochinons (MEHQ) durchgeführt werden.

[0067] In völlig entsprechender Weise kann auch in den Fig. 4, 5 und 6 der DE-A 196 06 877 die Rückführung des Kopfstromes aus der Kolonne K30 in die Absorptionskolonne unterlassen und statt dessen dieser Kopfstrom als Neben-Stoffgemisch der erfindungsgemäßen Hydrierung zugeführt werden. Auch in diesem Fall bewirkt die erfindungsgemäße Maßnahme eine verlängerte Laufzeit in der Aufarbeitungszone.

[0068] Das Gleiche gilt im Fall des Kopfstromes der Kolonne VI-I aus Fig. 2 der EP-A 982 289, der erfindungsgemäß ebenfalls nicht mehr in die Aufarbeitung rückgeführt sondern einer erfindungsgemäßen Hydrierung zugeführt werden würde.

[0069] Einer dritten Gestaltungsvariante liegt die in den Schriften DE-A 198 33 049, DE-A 198 14 375, DE-A 198 14 421, DE-A 198 14 449, DE-A 100 53 086, DE-A 197 40 252, DE-A 198 14 387, DE-A 197 40 253 und DE-A 199 24 532 offenbarte Verfahrensweise der fraktionierenden Kondensation des, vorab gegebenenfalls direkt und/oder indirekt abgekühlten, Produktgasgemisches A zugrunde.

[0070] Aus vorgenannten Schriften ist bekannt, daß eine Grundabtrennung der im Produktgasgemisch A enthaltenen Acrylsäure nicht nur durch Absorption in ein geeignetes Absorptionsmittel und nachfolgende Trennung vom Absorptionsmittel über extraktive und/oder rektifikative Trennverfahren sondern auch dadurch möglich ist, daß man das Produktgasgemisch A, gegebenenfalls nach direkter und/oder indirekter Vorkühlung, in einer mit trennwirksamen Einbauten versehenen Trennkolonne in sich selbst aufsteigend einer fraktionierenden Kondensation unterwirft und eine Zielproduktacrylsäurequalität über einen Seitenabzug der Trennkolonne entnimmt, deren Acrylsäuregehalt üblicherweise ≥ 95 Gew.-% beträgt. Normalerweise wird man diese Zielproduktacrylsäurequalität weiteren destillativen und/oder kristallisativen Reinigungsstufen zuführen und wenigstens einen Teil der im Rahmen dieser Destillationen und/oder Kristallisationen anfallenden Sumpfflüssigkeiten und/oder Mutterlauge in die fraktionierende Kondensationskolonne rückführen.

[0071] Nachteilig an der Verfahrensweise der fraktionierenden Kondensation ist jedoch, daß die mittelsiedenden Nebenkomponten (z. B. Essigsäure) in der Kondensationskolonne über deren Länge Konzentrationsbäuche ausbilden. D. h., sie akkumulieren auf bestimmten Kolonnenlängen(höhen), bis sie die Kolonne je nach Siedepunkt über Kopf oder Sumpf verlassen. Besonders problematisch ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, dass Wasser mit Ameisensäure ein Schwersieder-Azeotrop bildet, das bei Normaldruck zwischen Wasser und Acrylsäure siedet, so dass sich oberhalb des Seitenabzugs der Zielproduktqualität ein Konzentrationsbauch der Ameisensäure ausbildet, der bis zu 30 Gew.-% betragen kann. Dies führt zu Korrosionsproblemen, die die Anwendung aufwendiger Maßnahmen wie z. B. den Einsatz von Korrosionsinhibitoren, katalytische Zersetzung der Ameisensäure oder Veresterung der Ameisensäure erforderlich machen. Die Akkumulation anderer Nebenkomponten belastet nachfolgende Reinigungsstufen.

[0072] Die erfindungsgemäße Verfahrensweise vermag auch hier Abhilfe zu leisten. Dies in einfacher Weise dadurch, daß sie es ohne signifikanten wirtschaftlichen Nachteil gestattet, die Nebenkompontenkonzentrationsbäuche in der Kondensationskolonne anzustechen. D. h., auf der Höhe des jeweiligen Konzentrationsbauches wird die jeweilige Nebenkomponten sowie Acrylsäure enthaltende Flüssigphase partiell aus der Kondensationskolonne heraufgeführt und die darin enthaltene Acrylsäure, gegebenenfalls

nach ihrer Veresterung, durch Hydrierung mittels molekularem Wasserstoff in Propionsäure und/oder Ester überführt. Durch diese Maßnahme wird die Amplitude der Konzentrationsbäuche gemindert und die Abtrennung der Nebenkomponten von der Acrylsäure erleichtert (nachfolgende Reinigungsstufen können kleiner dimensioniert werden). Letzteres ist ein ganz genereller Vorteil der erfindungsgemäßen Verfahrensweise.

[0073] Die detaillierte Ausführung der fraktionierenden Kondensation kann wie in den genannten Schriften des Standes der Technik (insbesondere der DE-A 199 24 532) erfolgen. Desgleichen gilt für die Polymerisationsinhibierung bei der fraktionierenden Kondensation.

[0074] Erfindungsgemäß werden ganz generell Hydrierungen von Acrylsäure zu Propionsäure in der Gasphase gegenüber Flüssigphasenverfahren bevorzugt, da sich bei Gasphasenverfahren die Problematik der Acrylsäurepolymerisation weniger stellt. Zu diesem Zweck müssen flüssig entnommene Neben-Stoffgemische durch Verdampfen in die Gasphase überführt werden.

[0075] Bei Flüssigphasenhydrierverfahren wird empfohlen, mit Inhibitoren wie Hydrochinon oder Hydrochinonmonomethylether zu stabilisieren.

[0076] Wird die im erfindungsgemäß abgetrennten Nebenstoffgemisch enthaltene Acrylsäure vorab ihrer Hydrierung wenigstens teilweise verestert, so kommen als Zielster insbesondere Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat und tert.-Butylacrylat in Betracht.

[0077] Eine gegebenenfalls erwünschte Abtrennung von Propionsäure und/oder deren Ester aus dem Hydrierproduktgemisch kann in an sich bekannter Weise, z. B. auf rektifikativem Weg, erfolgen.

[0078] Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere dann geeignet, wenn das für die selektive heterogen katalysierte Gasphasenoxidation als Ausgangsstoff verwendete Propen, wie in der WO 01/96270, der EP-A 11 71 146, der DE-A 33 13 573 und der US-A 31 61 670 beschrieben, durch katalytische Vorabdehydrierung von Propan erzeugt wurde. Der dabei gebildete molekulare Wasserstoff kann nachfolgend für die Hydrierung in Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet werden.

Beispiele

a) Vergleichsbeispiel 1

[0079] Alle Adressen beziehen sich auf die Figur der DE-A 199 24 532.

[0080] Aus einer heterogen katalysierten Gasphasenoxidation wurde ein eine Temperatur von 270°C aufweisendes Produktgasgemisch (1) der nachfolgenden Zusammensetzungsgehalte erhalten:

11,5 Gew.-% Acrylsäure,
0,3 Gew.-% Essigsäure,
280 Gew.-ppm Ameisensäure,
30 Gew.-ppm Propionsäure,
0,09 Gew.-% Maleinsäureanhydrid,
0,01 Gew.-% Acrolein,
0,1 Gew.-% Formaldehyd,
30 Gew.-ppm Furfural,
0,001 Gew.-% Benzaldehyd,
0,3 Gew.-% Propen,
3,4 Gew.-% Sauerstoff,
5,3 Gew.-% Wasser
1,7 Gew.-% Kohlenoxide, und als Restmenge N₂.

[0081] Das Produktgasgemisch (3600 g/h) wurde in einem Sprühkühler (2) auf eine Temperatur von 136°C abgekühlt. Als Sprühflüssigkeit wurden 750 g/h (7) von insge-

samt 7000 g/h über den Fangboden (5) (mit einer Temperatur von 100°C) aus der Trennkolonne (3) entnommener Schwersiederfraktion (6) verwendet (Sumpfflüssigkeit 4 trat nicht auf). Über den mit Wärmeträgeröl beschriebenen Rohrbündelwärmetauscher (8) wurde die Sprühflüssigkeit im Kreis geführt. 40 g/h Schwersieder wurden dem Kreislauf kontinuierlich entnommen (9).

[0082] Das auf eine Temperatur von 136°C abgekühlte Produktgasgemisch wurde unterhalb des Fangbodens (5) der Trennkolonne zugeführt (10).

[0083] Die Kolonne war eine Bodenkolonne mit, von unten nach oben betrachtet, zunächst 25 Dual-Flow- und anschließend 50 Glockenböden (1 Glocke pro Boden). Der Bodendurchmesser betrug 49 mm. Die Dual-Flow-Böden wiesen 6 Löcher pro Boden auf. Der Lochdurchmesser der ersten fünf Dual-Flow-Böden betrug 9,5 mm. Die darauffolgenden 10 Böden hatten einen Lochdurchmesser von 9 mm und der Lochdurchmesser der letzten 5 Dual-Flow-Böden betrug 8,7 mm. Der Boden oberhalb von Boden 15 war als weiterer Fangboden (11) gestaltet. Über ihm wurden 1800 g/h einer eine Temperatur von 9700 aufweisenden Acrylsäurequalität (12) enthaltend

Acrylsäure 97,3 Gew.-%,
Essigsäure 0,8 Gew.-%,
Ameisensäure 154 Gew.-ppm,
Propionsäure 600 Gew.-ppm,
Furfural 700 Gew.-ppm,
Maleinsäureanhydrid 40 Gew.-ppm,
Benzaldehyd 200 Gew.-ppm und

Wasser 1,3 Gew.-%
abgezogen und einem Suspensionskristaller (13) zugeführt. Ein Teil (6250 g/h) der entnommenen Schwersiederfraktion (14) wurde in einem mit Wärmeträgeröl beschriebenen Rohrbündelwärmetauscher auf 105°C erwärmt und auf den 5ten Boden in die Kolonne rückgeführt (16).

[0084] Der Kristaller war ein Rührbehälter (3 l Innenvolumen) mit Wendelrührer. Die Kristallisationswärme wurde über den Doppelmantel des Behälters abgeführt. Die Gleichgewichtstemperatur der Lösung betrug 9,7°C. Die bei der Kristallisation erzeugte Suspension (Feststoffgehalt ca. 25 Gew.-%) wurde auf einer Zentrifuge bei 200 U/min (Zentrifugendurchmesser 300 mm) und einer Schleuderzeit von 3 min diskontinuierlich in Kristalle und Mutterlauge getrennt. Die Kristalle wurden anschließend mit aufgeschmolzenem (zuvor gewaschenem) Kristallisat (80 g) 20 sec lang bei 2000 U/min gewaschen. Die Mutterlauge wurde zusammen mit der Waschflüssigkeit auf den 15ten Boden in die Trennkolonne rückgeführt (28).

[0085] Die Analyse der Kristalle (370 g/h) ergab folgende Gehalte:

Acrylsäure 99,5 Gew.-%,
Essigsäure 0,2 Gew.-%,
Ameisensäure 0,1 Gew.-%,
Propionsäure 200 Gew.-ppm,
Maleinsäureanhydrid 60 Gew.-ppm,
Furfural 200 Gew.-ppm,
Benzaldehyd 30 Gew.-ppm, und
Wasser 1000 Gew.-ppm.

[0086] Am Kopf der Kolonne wurde ein gasförmiges Gemisch (17) entnommen und im Sprühkühler (18) einer Partialkondensation unterworfen. 480 g/h des dabei anfallenden Sauerwassers wurden am Kopf der Kolonne mit einer Temperatur von 30°C in selbige zurückgeführt (26). 220 g/h des Sauerwassers wurden kontinuierlich entnommen (das Sauerwasser enthielt 3 Gew.-% Acrylsäure und 2,6 Gew.-% Essigsäure). 90 g/h des entnommenen Sauerwassers wurden mit MEHQ (22) versetzt und als 0,5 gew.-%ige wässrige Stabilisatorlösung (21) gemeinsam mit der Restmenge des

Sauerwassers (23) über den wassergekühlten Rohrbündelwärmetauscher (24) auf 18°C abgekühlt als Sprühflüssigkeit (25) verwendet. Mit einem anderen Teil des entnommenen Sauerwassers wurde eine 0,5 gew.-%ige wässrige Lösung von 4-Hydroxy-TEMPO (4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl) hergestellt, die in einer Menge von 18 g/h mit einer Temperatur von 20°C auf dem 75ten Boden der Trennkolonne zugeführt wurde (27).

[0087] Die beschriebene Trennvorrichtung konnte 40 Tage ohne nennenswerte Polymerisatbildung betrieben werden.

b) Beispiel 1

[0088] Im Vergleichsbeispiel 1 aus a) bildete sich auf der Höhe des 30ten Glockenbodens (von unten) ein Ameisensäurebauch aus (die Rücklaufflüssigkeit enthielt auf dieser Kolonnenhöhe 28 Gew.-% Ameisensäure).

[0089] Durch Entnahme eines flüssigen Seitenstroms von 10 g/h auf dieser Kolonnenhöhe konnte der Ameisensäurebauch auf 13 Gew.-% gesenkt werden.

[0090] Die stationäre Zusammensetzung des entnommenen flüssigen Seitenstromes war im wesentlichen:

38 Gew.-% Acrylsäure,
13 Gew.-% Ameisensäure,
12 Gew.-% Essigsäure und
37 Gew.-% Wasser.

[0091] Der entnommene Seitenstrom wird einer Hydrierung gemäß DE-A 23 10 754 zugeführt.

[0092] Die Reinheit der Kristalle war leicht verbessert.

c) Vergleichsbeispiel 2

[0093] Die nachfolgende Beschreibung bezieht sich auf die Fig. 1 der DE-A 101 15 277 bzw. Fig. 2 der EP-A 982 289.

[0094] Ein Gasstrom aus der Gasphasenoxidation zu Acrylsäure von 2900 NI/h, einer Temperatur von 270°C und einem Druck von 1,6 bar mit den Hauptkomponenten (jeweils in Gew.-%)

Stickstoff (75),
Sauerstoff (3),
Acrylsäure (12),
Wasser (5),
CO (1),
CO₂ (3),

Rest, d. h. weitere Komponenten (1),

wurde in einem Venturiquench 1 durch direkten Kontakt mit im Bereich des engsten Querschnitts des Venturi-Rohres angebrachten Schlitzten eingedüster Quenchflüssigkeit (140–150°C) aus 57,4 Gew.-% Diphenylether, 20,7 Gew.-% Diphenyl, 20 Gew.-% o-Dimethylphthalat, Rest andere Komponenten, auf eine Temperatur von 150°C abgekühlt. Anschließend wurde in einem nachgeschalteten Tropfenabschneider (Vorlagebehälter mit oben weggeführtem Gasrohr) der tropfenförmig flüssig gebliebene Anteil der Quenchflüssigkeit von der aus Reaktionsgas und verdampfter Quenchflüssigkeit bestehenden Gasphase abgetrennt und in einem Kreislauf zum Venturiwäscher rückgeführt. Ein Teilstrom der rückgeführten Quenchflüssigkeit wurde dabei einer Lösungsmitteldestillation unterzogen, wobei die Quenchflüssigkeit überdestilliert wurde und schwersiedende Nebenkomponenten, die verbrannt wurden, zurückblieben.

[0095] Die eine Temperatur von ca. 150°C aufweisende Gasphase wurde in den unteren Teil einer Füllkörperabsorptionskolonne 2 geführt (3 m hoch; Doppelmantel aus Glas; Innendurchmesser 50 mm, drei Füllkörperzonen der Längen (von unten nach oben) 90 cm, 90 cm und 50 cm; die Füll-

körperzonen waren von unten nach oben wie folgt thermostatiert:

90°C, 60°C, 20°C; die vorletzte und die letzte Füllkörperzone waren durch einen Kaminboden getrennt; die Füllkörper waren Metallwendeln aus Edelstahl mit einem Wendeldurchmesser von 5 mm und einer Wendellänge von 5 mm; unmittelbar oberhalb der mittleren Füllkörperzone wurde das Absorptionsmittel zugeführt und dem Gegenstrom von 2900 g/h des gleichfalls aus 57,4 Gew.-% Diphenylether, 20,7 Gew.-% Diphenyl, 20 Gew.-% o-Dimethylphthalat und Rest aus anderen Komponenten zusammengesetzten, mit einer Temperatur von 50°C aufgegebenen Absorptionsmittels, ausgesetzt.

[0096] Das in der Absorptionskolonne 2 die zweite Füllkörperzone nach oben verlassende nicht absorbierte Gasgemisch wurde in der dritten Füllkörperzone weiter abgekühlt, um den kondensierbaren Teil der darin enthaltenen Nebenkomponenten z. B. Wasser und Essigsäure, durch Kondensation abzutrennen. Dieses Kondensat wird Sauerwasser genannt. Zur Erhöhung der Trennwirkung wurde ein Teil des Sauerwassers oberhalb der dritten Füllkörperzone der Absorptionskolonne 2 mit einer Temperatur von 20°C in die Absorptionskolonne 2 rückgeführt. Die Entnahme des Sauerwassers erfolgte unterhalb der obersten Füllkörperzone vom dort angebrachten Kaminboden. Das Verhältnis von rückgeführtem zu abgezogenem Sauerwasser betrug 200 g/g. Das entnommene Sauerwasser enthielt neben 97,5 Gew.-% Wasser auch noch 0,8 Gew.-% Acrylsäure. Diese kann bei Bedarf wie in DE-A 196 00 955 beschrieben rückgewonnen werden. 1600 NI/h des die Absorptionskolonne 2 letztlich verlassenden Gasstromes wurden als Kreisgas in die Propenoxidation rückgeführt. Der Rest wurde verbrannt.

[0097] Der Ablauf der Absorptionskolonne 2 wurde auf einen Zwangsumlaufentspannungsverdampfer 5 gegeben, der bei 60 mbar und 105°C betrieben wurde. Dabei wurde ein mit Acrylsäure beladener Lösungsmittelstrom von 5230 g/h (Hauptkomponenten, jeweils in Gew.-% bzw. Gew.-ppm: Lösungsmittel 61, Acrylsäure 30, Essigsäure 8118 ppm, Maleinsäureanhydrid 200 ppm) in einen ersten Teilstrom IIIA von 2160 g/h, der überwiegend Acrylsäure enthielt (Hauptkomponenten, jeweils in Gew.-%. Lösungsmittel 20, Acrylsäure 77 und Essigsäure 0,22) sowie einen zweiten Teilstrom IIIB von 3070 g/h, der überwiegend das Lösungsmittel enthielt (Hauptkomponenten jeweils in Gew.-% bzw. Gew.-ppm: Lösungsmittel 83, Acrylsäure 5, und Essigsäure 636 ppm) aufgetrennt.

[0098] Der Teilstrom IIIB wurde auf den Kopf der Strippkolonne 3 aufgegeben. Als Strippgas wurde ein Luftstrom von 600 NI/h eingesetzt. Auf den Kopf der Strippkolonne 3 wurde der Teilstrom IIB aus dem Verdampfer gegeben; die Strippkolonne 3 diente hier zur Abreinigung des Lösungsmittels von Acrylsäure. Das von Acrylsäure gereinigte Lösungsmittel wurde aus dem Sumpf der Strippkolonne 3 abgezogen und zum Kopf der Absorptionskolonne 2 rezirkuliert. Der Diacrylsäuregehalt im Lösungsmittel betrug 2,0 Gew.-%.

[0099] Der im Verdampfer 5 anfallende Teilstrom IIIA wurde in einem Wärmetauscher 6 bei 100 mbar kondensiert und das Kondensat wurde auf den 28. Boden der zweigeteilten Rektifikationskolonne 4, und zwar deren Abtriebsteil, zugeführt. Im Abtriebsteil der Rektifikationskolonne 4 wurden aus dem Teilstrom IIIA mit Acrylsäuredampf im Gegenstrom die Leichtsieder ausgestrippt, wogegen die Mittelsieder und Schwersieder überwiegend in der Flüssigkeit verblieben. Aus dem Sumpf des Abtriebsteils der Rektifikationskolonne 4 wurde ein nahezu leichtsiederfreier Strom b (Hauptkomponenten in Gew.-% bzw. Gew.-ppm Lösungs-

mittel 28, Acrylsäure 71, Essigsäure 721 ppm, Maleinsäureanhydrid 4026 ppm entnommen. Der Teilstrom b wurde dem gemeinsamen Verdampfer 7 des Abtriebsteils und des Auftriebsteils der Rektifikationskolonne 4 zugeführt, aus dem Verdampfer 7 wurde ein Reststrom c abgezogen (480 g/h, Hauptkomponenten, in Gew.-% bzw. Gew.-ppm: Lösungsmittel 87, Acrylsäure 10, Maleinsäureanhydrid 700 ppm) und dem Venturiquench 1 zugeführt. Der Brüdenstrom aus dem Verdampfer 7 wurde zwecks Gewinnung der angestrebten Acrylsäurequalität dem Auftriebsteil der Rektifikationskolonne 4 zugeführt und durch den Acrylsäurerücklauf von Mittelsiedern und Schwersiedern gereinigt. Am Kopf des Auftriebsteils der Rektifikationskolonne 4 wurde ein Strom von 420 g/h an Zielprodukt abgezogen, das noch 1500 ppm Essigsäure und 50 ppm Maleinsäureanhydrid enthielt (im übrigen betrug der Gesamtaldehydgehalt (einschließlich Allylacrylat) < 300 Gew.-ppm und der Gesamtalkancarbonensäuregehalt ebenfalls < 300 Gew.-ppm). Der Brüden aus dem Abtriebsteil der Rektifikationskolonne 4 wurde als Reststrom a mit 87 Gew.-% Acrylsäure, 200 Gew.-ppm Lösungsmittel, 1510 Gew.-ppm Aldehyden, 1000 Gew.-ppm Allylacrylat, 6 Gew.-% Essigsäure und 0,7 Gew.-% Ameisensäure kondensiert, mit Phenothiazin versetzt und ebenfalls dem Venturiquench 1 zugeführt.

[0100] Nach der Extraktion des Sauerwassers mit einem Teilstrom des rezirkulierten Lösungsmittelstroms betrug der Diacrylsäuregehalt des Sauerwassers, das der Verbrennung zugeführt wurde, 2,6 Gew.-%.

[0101] Alle flüssigen Acrylsäure enthaltenden Ströme waren mit Phenothiazin polymerisationsinhibiert. Nach 14tägiger Betriebsdauer mußte die Aufarbeitung wegen Polymerisatbildung unterbrochen werden.

d) Beispiel 2

[0102] Der Reststrom a aus Vergleichsbeispiel 2 aus c) wurde aus der Aufarbeitungszone heraus und einer erfindungsgemäßen Hydrierung der enthaltenen Acrylsäure zugeführt. Die Laufzeit der Aufarbeitungszone konnte so auf 28 Tage erhöht werden.

Patentansprüche

Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure und/oder deren Ester sowie von Propionsäure und/oder deren Ester im Verbund, **dadurch gekennzeichnet**, dass man

- a) in einer ersten Zone, der Reaktionszone, Propan, Propen, und/oder Acrolein einer selektiven heterogen katalysierten Gasphasenpartialoxidation unter Bildung eines Produktgasgemisches A, das als Hauptprodukt Acrylsäure und als NebenkompONENTEN Aldehyde und/oder gesättigte Alkancarbonensäuren enthält, unterwirft,
- b) in einer zweiten Zone, der Aufarbeitungszone, aus dem Produktgasgemisch A
 - i) einerseits als Zielprodukt eine Acrylsäurequalität abtrennt, deren Gehalt an Acrylsäure ≥ 90 Gew.-% beträgt, und gleichzeitig
 - ii) andererseits ein Acrylsäure enthaltendes Neben-Stoffgemisch abtrennt, das dadurch charakterisiert ist, dass entweder sein auf die enthaltene Menge an Acrylsäure bezogener Gesamtgehalt (in mol.-%) an Aldehyden und/oder sein auf die enthaltene Menge an Acrylsäure bezogener Gesamtgehalt (in mol.-%) an Alkancarbonensäuren größer ist, als der jeweilige, in gleicher Weise bezogene, Aldehyd- und/oder Alkancarbonensäure-

gesamtgehalt der unter i) abgetrennten Acrylsäurequalität,

und

c) die im unter ii) abgetrennten Neben-Stoffgemisch enthaltene Acrylsäure, gegebenenfalls nach erfolgter Veresterung, durch Hydrierung mittels molekularem Wasserstoff in Propionsäure und/oder deren Ester überführt.

- Leerseite -

This Page Blank

Preparation of acrylic acid and/or its esters and also of propionic acid and/or its esters in an integrated system

- 5 The present invention relates to a process for preparing acrylic acid and/or its esters and also of propionic acid and/or its esters in an integrated system.

Acrylic acid, either itself or in the form of its salts or
10 esters, is important in particular for preparing polymers for highly varying fields of application (for example adhesives, superabsorbers, binders). Acrylic esters are obtainable by direct esterification of acrylic acid with the appropriate alcohol, for example alkanol.

15 Propionic acid is used, for example, in the form of its calcium or sodium salts for preserving feeds and foods or as a starting material for producing herbicides. Uses of propionic esters include as solvents, plasticizers or comonomers (vinyl
20 propionate).

One way of preparing acrylic acid is by selective heterogeneously catalyzed gas phase partial oxidation of propane, propene and/or acrolein. These starting gases, generally diluted with inert
25 gases such as nitrogen, CO₂, steam, molecular hydrogen, noble gases, other saturated and/or unsaturated hydrocarbons, are passed in a mixture with molecular oxygen at elevated temperatures and also optionally elevated pressure over transition metal mixed oxide catalysts and oxidatively converted
30 to an acrylic acid-containing product gas mixture (for example EP-A 1090684, DE-A 10122027, DE-A 10101695, DE-A 10059713, DE-A 10028582, DE-A 19955168, DE-A 19955176, EP-A 1159247, DE-A 19948248 and DE-A 19948241).

35 A disadvantage of the abovementioned partially oxidative method of preparing acrylic acid is that it forms not only the main product acrylic acid but also additionally secondary components which are typical for the gas phase catalytic oxidative preparative route. These are in particular alkanecarboxylic acids
40 (such as formic acid, acetic acid and/or propionic acid) and/or aldehydes (such as acrolein, methacrolein, propionaldehyde, n-butyraldehyde, benzaldehyde, furfurals and crotonaldehyde) and also allyl acrylate.

45 Based on the amount of acrylic acid formed, the secondary components mentioned may be formed in total amounts of up to 5% by weight (in the case of aldehydes (including allyl acrylate))

and 5% by weight (in the case of alkanecarboxylic acids).

A disadvantage of these secondary components is that the presence of most of them is disadvantageous for the purposes of acrylic acid use.

For example, if acrylic acid containing alkanecarboxylic acids as secondary components were to be used to prepare esters from C₁-C₈-alkanols and acrylic acid, the corresponding formic, acetic and/or propionic esters would be formed in secondary reactions, which would reduce the yield of the desired acrylic esters, based on the amount of alkanol used.

When acrylic esters formed in the presence of aldehydes or acrylic acid itself containing such aldehydes are used in free radical polymerizations, the aldehyde content is generally disadvantageous, for example, in that it influences the induction time of polymerization reactions, i.e. the period between the attainment of the polymerization temperature and the actual beginning of the polymerization. It also generally influences the degree of polymerization and may also cause discoloration in the polymers. Allyl acrylate is disadvantageous in the same way. In this document, allyl acrylate shall therefore be considered as an aldehyde.

When recovering acrylic acid from the product gas mixture of a selective heterogeneously catalyzed gas phase oxidation of propane, propene and/or acrolein, it is necessary with regard to further use of the acrylic acid recovered not only that the acrylic acid be removed from the gas phase, but also that the acrylic acid at the same time has to be very substantially removed from the above-cited secondary components.

For this purpose, the procedure is customarily to initially take up acrylic acid accompanied by a portion of the relevant secondary components, optionally after preceding direct and/or indirect cooling of a gas phase oxidation product gas mixture from this product gas mixture by absorption into a suitable absorbent (generally water or a high-boiling organic solvent) and subsequently very substantially removing the acrylic acid both from the absorbent and also from the secondary components by distillative, rectificative, extractive and/or crystallizative processes (cf., for example, DE-A 10115277, EP-A 982289, EP-A 982288, EP-A 982287, DE-A 19606877, DE-A 19631645 and DE-A 10218419 and also the prior art cited in these documents).

Alternatively, the product gas mixture from the selective heterogeneously catalyzed gas phase partial oxidation, optionally after preceding cooling, may also be subjected to fractional condensation, as described, for example, by DE-A 19740253,

- 5 DE-A 19627847 and DE-A 19924532. The quality of acrylic acid withdrawn from the condensation column may, if required, be worked up further, for example by crystallization.

- The sum total of all workup steps is referred to in this document
- 10 as the workup zone. In general (and this applies to the process according to the invention), a quality of acrylic acid will be removed from it whose content of acrylic acid is $\geq 90\%$ by weight. Frequently, the acrylic acid content of the quality of acrylic acid withdrawn from the workup zone (this also applies to the
- 15 process according to the invention) is $\geq 95\%$ by weight, often $\geq 98\%$ by weight, in many cases $\geq 99\%$ by weight and in some cases $\geq 99.5\%$ by weight. The total content of the abovementioned qualities of acrylic acid (including those withdrawn in accordance with the invention) of aldehydic secondary components is customarily
- 20 ≤ 2000 ppm by weight, often ≤ 1000 ppm by weight, in many cases ≤ 500 ppm by weight, in some cases ≤ 250 ppm by weight or ≤ 100 ppm by weight and in favorable cases even ≤ 50 ppm by weight or ≤ 20 ppm by weight or ≤ 10 ppm by weight.
- 25 Correspondingly, the total content of alkanecarboxylic acids in the abovementioned qualities of acrylic acid (including those withdrawn in accordance with the invention) at the same time is generally ≤ 5000 ppm by weight, often ≤ 3000 ppm by weight, in many cases ≤ 2000 ppm by weight, in favorable cases ≤ 500 ppm by weight
- 30 or ≤ 250 ppm by weight and also sometimes ≤ 200 ppm by weight or ≤ 100 ppm by weight.

- However, a problem with the outlined means of workup of the product gas mixture from the selective heterogeneously catalyzed
- 35 gas phase partial oxidation to obtain acrylic acid is that the boiling and/or crystallization behavior of a portion of the undesired secondary components is similar to those of acrylic acid.
- 40 For instance a boiling point of several aldehydic secondary components at atmospheric pressure is in the range $T_s \pm 60^\circ\text{C}$ or in the range $T_s \pm 50^\circ\text{C}$, or $\pm 40^\circ\text{C}$, where T_s is the boiling point of acrylic acid at atmospheric pressure (1 atm).

4

In a similar manner, the boiling point of acrylic acid and propionic acid at atmospheric pressure virtually coincide, whereas, for example, acetic acid clings to acrylic acid on crystallizative separation.

5

Significant removal of the secondary components from the main product acrylic acid is therefore only possible with the formation of fractions which does, on the one hand, concentrate the secondary components, but, on the other hand, owing to the
10 difficulty of separation, there still contain significant proportions of acrylic acid.

In order to avoid excessively high acrylic acid losses in the workup zone, the abovementioned fractions are generally not
15 discharged immediately from the workup zone, but instead recycled into the workup zone, at least partially to a part of the workup zone other than the part in which they were formed.

However, results of ongoing research have shown that this is
20 disadvantageous in that at least a portion of the secondary components are able to increase the tendency of acrylic acid to polymerize, and so such recycling generally results in increased polymer formation in the workup zone.

25 The formation of secondary component-enriched fractions in the workup zone is also not always desirable from another point of view. Considering that the corrosion action of, for example, lower alkanecarboxylic acids is considerable, their local accumulation, in particular in the case of formic acid, should be
30 avoided.

It is an object of the present invention to provide a process for preparing acrylic acid which starts from a selective heterogeneously catalyzed gas phase partial oxidation of propane,
35 propene and/or acrolein, in which, as well as acrylic acid of target product quality, a mixture comprising secondary components and acrylic acid is removed from the workup zone without markedly compromising the economic viability of the process owing to acrylic acid losses. Such a process would at the same time be a
40 process for preparing acrylic esters, since acrylic acid may be converted in a similar manner by direct reaction with the appropriate alcohol to the corresponding acrylic esters.

We have found that this object is achieved by a process in which
45 acrylic acid and/or its esters and propionic acid and/or its esters are prepared in an integrated system, which comprises

- a) in a first zone, the reaction zone, subjecting propane, propene, and/or acrolein to a selective heterogeneously catalyzed gas phase partial oxidation to form a product gas mixture A which comprises acrylic acid as the main product and aldehydes and/or saturated alkanecarboxylic acids as the secondary components,
- b) in a second zone, the workup zone, removing from the product gas mixture A
- i) on the one hand, as a target product, a quality of acrylic acid whose acrylic acid content is $\geq 90\%$ by weight, and, at the same time
- ii) on the other hand, an acrylic acid-containing secondary mixture, wherein either the total content (in mol%) of aldehydes based on the amount of acrylic acid present and/or the total amount (in mol%) of alkanecarboxylic acids, based on the amount of acrylic acid present, is greater than the total aldehyde and/or alkanecarboxylic acid content on the same basis in the quality of acrylic acid removed under i),
- and
- c) converting the acrylic acid present in the secondary mixture removed under ii), optionally after esterification, by hydrogenation using molecular hydrogen to propionic acid and/or its esters.
- One of the bases of the process according to the invention is that propionic acid and/or its esters are obtainable from acrylic acid and/or its esters by hydrogenation with molecular hydrogen.
- For example, DE-A 2310754 recommends a heterogeneously catalyzed (the catalyst recommended is a supporting catalyst onto which palladium is applied as the catalytically active material) process which is carried out under pressure in the liquid phase. Preference is given to performing the process of DE-A 2310754 in a liquid fluidized bed. The basis of the liquid phase is a solvent. An example of a useful solvent is water. However, the preferred solvent is propionic acid.
- In order to make it possible to control the natural polymerization tendency of acrylic acid, the abovementioned hydrogenation is advantageously carried out at moderate

temperatures (for example from 20 to 80°C) and also moderate hydrogen pressures (for example from 1 to 10 atm).

Polyhydron, Vol. 15, No. 8, 1241-1251 (1966) discloses the generation of propionic acid by homogeneous catalytic (using ruthenium phosphine complexes) hydrogenation in the liquid phase (methanol is the preferred solvent). Typical reaction temperatures are 60°C and the hydrogen pressure may be, for example, 3 MPa.

10

The Polish patent PL-94748 recommends the preparation of propionic acid by heterogeneously catalyzed hydrogenation in the gas phase. A copper-zinc catalyst which is applied to aluminum oxide is considered advantageous. The hydrogenation process proceeds, for example, at temperatures of 250 to 350°C in a fixed catalyst bed at pressures of from atmospheric pressure to 6 atm with propionic acid selectivities of at least 95 mol%. Advantageously, the acrylic acid is diluted in the gas phase using steam. Liquefaction of the propionic acid vapors in condensers immediately provides the finished product.

20

Chem. Prum., 37 (1987) 651 to 653 discloses the possibility of preparing propionic acid by catalytic hydrogenation of acrylic acid in the gas phase over supported metal catalysts (Pd, Ni, Cu, Zn).

25

DE-A 2834691 discloses, for example, a process for preparing ethyl propionate by catalytic hydrogenation of ethyl acrylate. The catalysts used are rhodium complexes.

30

Similar catalysts are recommended by EP-A 408338 for catalytic hydrogenation of acrylic acid derivatives.

Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 60 (1975) 75-80 teaches cathodic reduction of acrylic acid to propionic acid on a platinized platinum electrode.

35

According to J. Electroanalytical Chem., M. Byrne, A. Kuhn; 60 (1975), 75-80, the hydrogenation of acrylic acid to propionic acid may even be bacterial.

40

In principle, all the abovementioned procedures may be applied to step c) in the process according to the invention.

However, the process according to the invention is also based on the fact that small amounts of formic acid or acetic acid only interfere slightly in most uses of propionic acid. The problem of

45

removing propionic acid from acrylic acid, which is virtually impossible to achieve distillatively, is also as good as solved when the hydrogenation variant according to the invention is applied. Since propionic acid and its esters are not used for the purposes of free radical polymerizations, any aldehydes contained in them are also unable to adversely affect them.

Two or three configuration variants of workup zones applicable in the process according to the invention, including the secondary mixtures which comprise acrylic acid and secondary components to be advantageously removed from them according to the invention and to be subsequently used for hydrogenation purposes are further illustrated hereinbelow.

The procedure of EP-A 982288 is the basis of a first configuration variant.

In a manner known per se, a selective heterogeneously catalyzed gas phase partial oxidation of propane, propene and/or acrolein is initially carried out in a reaction zone, as described, for example, in column 3 of EP-A 982288.

The product gas mixture A which occurs customarily comprises, based in each case on the total reaction gas mixture, from 1 to 30% by weight of acrylic acid, from 0.05 to 1% by weight of propene, from 0.05 to 1% by weight of acrolein, from 0.05 to 10% by weight of molecular oxygen, from 0.05 to 2% by weight of formic acid, from 0.05 to 2% by weight of acetic acid, from 0.01 to 2% by weight of propionic acid, from 0.05 to 1% by weight of formaldehyde, from 0.05 to 2% by weight of other aldehydes such as furfurals and benzaldehyde, from 0.01 to 0.5% by weight (as the total amount) of maleic acid and maleic anhydride and also from 20 to 97% by weight, preferably from 50 to 97% by weight, of inert diluent gases. The latter may in particular comprise saturated C₁-C₆-hydrocarbons, for example from 0 to 95% by weight of methane and/or propane, and in addition from 1 to 30% by weight of steam, from 0.05 to 15% by weight of carbon oxides and from 0 to 95% by weight of nitrogen, based in each case on 100% by weight of product gas mixture A.

In the workup zone, the acrylic acid and a portion of the secondary components are initially absorbed in a first process stage from the product gas mixture A in a high-boiling organic solvent.

The boiling point of the high-boiling organic solvent at atmospheric pressure is preferably at least 20°C, in particular 50°C, more preferably 70°C, above the boiling point of acrylic acid. Preferred solvents (in the present application, the term
5 solvents also encompasses solvent mixtures) have boiling points (at atmospheric pressure) of from 180 to 400°C, in particular of 220 to 360°C. Advantageous solvents are high-boiling, hydrophobic organic solvents which have no external polar groups, for example aliphatic or aromatic hydrocarbons, for example middle oil
10 fractions from paraffin distillation, or ethers having bulky groups on the oxygen atom, or mixtures thereof, to which a polar solvent such as the 1,2-dimethyl phthalate disclosed by DE-A-43 08 087 is advantageously added. Further suitable solvents include esters of benzoic acid and phthalic acid with straight-chain
15 alcohols containing from 1 to 8 carbon atoms, such as n-butyl benzoate, methyl benzoate, ethyl benzoate, dimethyl phthalate, diethyl phthalate, and also heat carrier oils such as diphenyl, diphenyl ether or their chlorine derivatives and triarylalkanes, for example 4-methyl-4'-benzyldiphenylmethane and its isomers
20 2-methyl-2'-benzyldiphenylmethane, 2-methyl-4'-benzyldiphenylmethane and 4-methyl-2'-benzyldiphenylmethane. A particularly preferred solvent is a solvent mixture of diphenyl and diphenyl ether, preferably in the azeotropic composition, in particular of about 25% by weight of diphenyl (biphenyl) and
25 about 75% by weight of diphenyl ether, for example the Diphyl® obtainable commercially. This solvent mixture preferably further comprises a polar solvent such as dimethyl phthalate in an amount of from 0.1 to 25% by weight, based on the entire solvent mixture.

30

The terms high boiler, medium boiler and low boiler and also corresponding terms used adjectivally refer hereinbelow to compounds which have a higher boiling point than acrylic acid at atmospheric pressure (high boilers), to those which have
35 approximately the same boiling point as acrylic acid (medium boilers) and to those which have a lower boiling point than acrylic acid (low boilers) respectively.

Advantageously, the hot product gas mixture A is cooled before
40 absorption by partial evaporation of the solvent in a direct condenser or quenching apparatus. For this purpose, Venturi scrubbers, bubble columns and spray condensers in particular are suitable. The high-boiling secondary components of the reaction gas condense into the unevaporated solvent. In a preferred
45 embodiment of the invention, a substream of the unevaporated solvent, preferably from 1 to 10% by weight of the mass stream fed to the absorption column, is taken off and subjected to a

solvent purification. The solvent is distilled over and the high-boiling secondary components remain which, if required after further concentration, are disposed of, for example incinerated. This solvent distillation serves to avoid an excessively high concentration of high boilers in the solvent stream. Preference is given to feeding the solvent distilled over to the laden solvent stream from the absorption column.

The absorption is effected in a countercurrent absorption column which is in principle provided with any type of column internals, preferably with random or structured packings, and is charged from above with solvent. The gaseous reaction product and any evaporated solvent from the quenching apparatus are introduced into the column from below and then cooled to absorption temperature. The cooling is advantageously effected by cooling circuits, i.e. heated laden solvent is taken up from the column, cooled in heat exchangers and fed back to the column at a point above the takeoff point. After the absorption, substantially all high boilers, the majority of the acrylic acid and also a portion of low boilers are in the solvent.

The remaining unabsorbed residue of the product gas mixture A is cooled further in order to remove the condensable portion of low-boiling secondary components contained therein such as water, formaldehyde and acetic acid by condensation. This condensate is referred to hereinbelow as dilute acid. The gas stream which still remains consists predominantly of nitrogen, carbon oxides and unconverted reactants. Preference is given to partially feeding this back to the reaction zone as diluent gas, referred to hereinbelow as cycle gas. The other portion is bled off as offgas and preferably incinerated.

In the next process stage of the workup zone, the acrylic acid is removed from the solvent together with the medium-boiling components and also low-boiling secondary components present.

This removal is effected by means of rectification, and in principle any rectification column may be used. Advantageously, a column having dual-flow trays is used. In the rectifying section of the column, the acrylic acid is distilled to substantially free it of solvent and the medium-boiling secondary components such as maleic anhydride. In order to reduce the low boiler content in the acrylic acid, the rectifying section of the column is advantageously lengthened and the acrylic acid taken off as a sidestream from the column in a quality of $\geq 95\%$ by weight of acrylic acid.

10

After a partial condensation, a low-boiler-rich stream is taken off at the top of the column. However, since this stream still contains significant amounts of acrylic acid, it would normally be recycled into the absorption stage.

5

However, according to the invention, it is advantageously discharged from the workup zone as a secondary mixture and fed to hydrogenation of the acrylic acid contained therein, optionally after preceding esterification of the acrylic acid. Typically,

10 the secondary mixture removed in this manner comprises:

- 98 % by weight of acrylic acid,
- 0.94 % by weight of acetic acid,
- 0.98 % by weight of water,
- 15 57 ppm by weight of acrolein,
- 327 ppm by weight of propionic acid,
- 35 ppm by weight of furfurals,
- 303 ppm by weight of allyl acrylate,
- 11 ppm by weight of maleic anhydride and
- 20 350 ppm by weight of diacrylic acid.

In contrast, the acrylic acid removed as the target product generally comprises:

- 25 ≥ 99 % by weight of acrylic acid,
- ≤ 2000 ppm by weight of acetic acid,
- ≤ 15 ppm by weight of acrolein,
- ≤ 350 ppm by weight of propionic acid,
- ≤ 15 % by weight of furfurals,
- 30 ≤ 150 % by weight of allyl acrylate,
- ≤ 20 ppm by weight of maleic anhydride,
- ≤ 550 ppm by weight of diacrylic acid and
- ≤ 100 ppm by weight of water.

- 35 A stream is taken off at the bottom of the rectification column which predominantly comprises solvent. For recycling into the absorption stage, the solvent stream is substantially freed of acrylic acid, in order to again be able to take up acrylic acid from product gas mixture A. The acrylic acid in the solvent is
- 40 preferably depleted by stripping with inert gas, more preferably with a substream of the cycle gas, or, when propane is the diluent gas, with propane.

- The stripping is generally effected at pressures of from about
- 45 1.1 to 2.0 bar, preferably at pressures of from 1.3 to 1.6 bar and at temperatures from about 80 to 120°C, preferably from 110 to 120°C. In the stripping, the solvent stream to be purified is

introduced at the top of a stripping column; it flows over the internals in the direction of the bottom. The stripping gas is fed into the bottom of the stripping column in countercurrent. While the stripping gas flows in the direction of the column top, it takes up acrylic acid from the liquid solvent stream so that a purified solvent stream may be taken off from the bottom of the stripping column which has a maximum acrylic acid concentration of 1% by weight, preferably a maximum of 0.5% by weight. This substantially acrylic acid-free solvent may then be recirculated again into the absorption stage.

The acrylic acid-laden stripping cycle gas is advantageously recirculated to the stage in which the solvent is partially evaporated or to the absorption column.

In a preferred embodiment of the invention, the dilute acid which may likewise still contain dissolved acrylic acid is treated extractively with a substream of the solvent fraction which has been virtually freed of acrylic acid as described above. The aqueous stream from the dilute acid extraction may then be concentrated and subsequently disposed of. The organic stream is likewise recycled into the absorption stage.

The precise process conditions for the workup zone just described may be taken from EP-A 982 288.

The discharge of the secondary mixture from the workup zone (compared with its recycling into the absorption stage) results in reduced polymer formation in the workup zone, in which, as will be appreciated, the individual workup steps are carried out in a manner known per se in the presence of polymerization inhibitors, for example phenothiazine or the monomethyl ether of hydroquinone.

A second configuration variant is based on the procedure of DE-A 10115277. In contrast to the workup process of EP-A 982 288, the workup process of DE-A 10115277 comprises introducing the bottom stream from the countercurrent absorption column which, as well as the solvent, comprises from about 10 to 40% by weight of acrylic acid, substantially all high boilers and also a portion of the low boilers into the upper region of a first rectification column I, and separating it in the rectification column I at a bottom temperature of from 165 to 210°C, preferably from 180 to 200°C, more preferably from 190 to 195°C and appropriate pressures of from 100 to 500 mbar, preferably from 180 to 350 mbar and more preferably from 250 to 290 mbar into a top stream which predominantly, i.e. in a proportion of from about 70 to 95% by

12

weight, comprises acrylic acid, substantially all low boilers, a portion of the high boilers and also residues of the solvent, and a bottom stream which predominantly comprises the solvent and only small proportions, from about 0.1 to 1.5% by weight, of acrylic acid. The top stream is passed on for rectificative recovery of the acrylic acid of target product quality and the bottom stream is recycled into the absorption stage, i.e. introduced into the upper region of the countercurrent absorption column (in a specific embodiment, the dilute acid which may still contain dissolved acrylic acid is treated extractively with a small substream of the bottom stream. The aqueous stream of the dilute acid extraction may then be disposed of while the organic stream is likewise recycled to the absorption stage).

With regard to the separating internals in the rectification column I there are in principle no restrictions. Sieve trays, dual-flow trays, valve trays, random packings or structured packings may equally be used. However, preference is given to dual-flow trays.

20

The acrylic acid of target product quality is preferably removed from the top stream in the following process steps:

- removal of a residual stream which, as well as acrylic acid, comprises the low boilers and also a portion of the medium boilers and a portion of the high boilers, and also of a substream which is substantially free of low boilers and
- recovery of the acrylic acid of target product quality from the substream.

For this separating problem, preference is given to using a dividing wall rectification column equipped with two condensers and an evaporator. Particularly suitable internals are dual-flow trays.

The top stream leaving the rectification column I is initially condensed and then runs downward in the left subcolumn (stripping column) of the dividing wall column used. Vapor, predominantly vaporous acrylic acid, rises upward from the bottom and strips the low boilers from the liquid so that the liquid stream arriving at the bottom is virtually low-boiler-free. After condensation, a low-boiler-rich stream is taken off at the top of this subcolumn. However, since this stream still contains significant amounts of acrylic acid, it is normally recycled into the absorption stage and/or into the quenching apparatus. According to the invention, this low-boiler-rich acrylic

acid-containing stream is in contrast discharged from the workup zone as a secondary mixture and fed to the hydrogenation according to the invention, optionally after preceding esterification of the acrylic acid.

5

In general, the removed secondary mixture has the following contents:

	87	% by weight of acrylic acid,
10	6	% by weight of acetic acid,
	5	% by weight of water,
	0.7	% by weight of formic acid,
	1500	ppm by weight of acrolein,
	1000	ppm by weight allyl acrylate,
15	400	ppm by weight maleic anhydride,
	150	ppm by weight propionic acid and
	10	ppm by weight furfurals.

The acrylic acid of target product quality is recovered from the liquid stream arriving at the bottom in the right subcolumn (rectifying column) of the dividing wall column (this could also be replaced by a crystallizative separating step). The stripping column and the rectifying column have a common bottom. This predominantly contains the solvent which, optionally after purification, for example by evaporation in a quench, is recirculated into the absorption stage. In the rectifying column, the substantially low-boiler-free acrylic acid vapor rises upward while the medium boilers and high boilers are washed out of the vapor by the liquid reflux. At the top of the column, the vapors are condensed, a portion is taken off at the top of the column as acrylic acid of target product quality and the remainder forms the liquid reflux.

The acrylic acid of target product quality customarily has the following contents:

	> 99	% by weight of acrylic acid,
	< 2000	ppm by weight of acetic acid,
	< 100	ppm by weight of water,
40	< 10	ppm by weight of formic acid,
	< 100	ppm by weight of allyl acrylate,
	< 100	ppm by weight of maleic anhydride,
	< 250	ppm by weight of propionic acid and
	< 260	ppm by weight of furfurals.

45

14

The novel process conditions for the above-described workup zone may be taken from DE-A 101152779.

The discharge of the secondary mixture from the workup zone
5 (compared to its recycling into the absorption stage) results in a reduced tendency to polymerize in the workup zone in which, as will be appreciated, the individual working steps are carried out in a manner known per se in the presence of polymerization inhibitors, for example phenothiazine or the monomethyl ether of
10 the hydroquinone (MEHQ).

In an entirely corresponding manner, the recycling of the top stream from the column C30 into the absorption column in Figures 4, 5 and 6 of DE-A 19 606 877 may also be omitted and
15 this top stream instead fed as a secondary mixture to a hydrogenation according to the invention. In this case also, the measure according to the invention results in a lengthened running time in the workup zone.

20 The same applies in the case of the top stream of the column VI-I from Figure 2 of EP-A 982 289 which, according to the invention, would likewise no longer be recycled to the workup but instead fed to a hydrogenation according to the invention.

25 A third configuration variant is based on the procedures disclosed by the documents DE-A 19 833 049, DE-A 19 814 375, DE-A 19 814 421, DE-A 19 814 449, DE-A 10053086, DE-A 19 740 252, DE-A 19 814 387, DE-A 19 740 253 and DE-A 19 924 532 of fractional condensation of product gas mixture A, optionally
30 after having been directly and/or indirectly cooled.

The above-cited documents disclose that a basic separation of the acrylic acid contained in the product mixture A is possible not only by absorption in a suitable absorbent and subsequent
35 separation from the absorbent via extractive and/or rectificative separating processes, but also by subjecting the product gas mixture A, optionally after direct and/or indirect precooling, to a fractional condensation while rising into itself in a separating column provided with separating internals and
40 withdrawing acrylic acid of target product quality whose acrylic acid content is customarily $\geq 95\%$ by weight via a sidestream takeoff of the separating column. Normally, this acrylic acid of target product quality will be fed to further distillative and/or crystallizative purification stages and at least a portion of the
45 bottom liquids and/or mother liquor resulting from the

distillations and/or crystallizations will be recycled into the fractional condensation column.

However, a disadvantage of the procedure of fractional
5 condensation is that the medium-boiling secondary components (for example acetic acid) form condensation bulges in the condensation column over its length. In other words, they accumulate at certain column lengths (heights) until they leave the column via the top or the bottom depending on the boiling point. A
10 particular problem in this context is the fact that water forms a high boiler azeotrope with formic acid which boils at atmospheric pressure between water and acrylic acid so that a concentration bulge of formic acid which may be up to 30% by weight forms above the sidestream takeoff of the target product quality. This leads
15 to corrosion problems which make it necessary to apply costly and inconvenient measures, for example the use of corrosion inhibitors, catalytic decomposition of the formic acid or esterification of formic acid. The accumulation of other secondary components burdens the subsequent purification stages.

20 The procedure according to the invention is here also able to provide a remedy. This is achieved in a simple manner by allowing the secondary component concentration bulges in the condensation column to be punctured, as it were, without significant economic
25 disadvantage. In other words, at the height of each concentration bulge, each secondary component and also acrylic acid-containing liquid phase is partially discharged from the condensation column and the acrylic acid contained in it, optionally after esterification, is converted by hydrogenation using molecular
30 hydrogen into propionic acid and/or esters. This measures allows the amplitude of the concentration bulges to be reduced and the removal of secondary components from the acrylic acid to be eased (subsequent purification stages may have smaller dimensions). The latter is a quite general advantage of the procedure according to
35 the invention.

The detailed performance of the fractional condensation may be as described in the cited prior art documents (in particular DE-A 19 924 532). The same applies for the polymerization
40 inhibition in the fractional condensation.

According to the invention, preference is quite generally given to hydrogenations of acrylic acid to propionic acid in the gas phase over liquid phase processes, since the problem of acrylic
45 acid polymerization is less significant in gas phase processes.

16

For this purpose, secondary mixtures withdrawn as liquids have to be transferred to the gas phase by evaporation.

In liquid phase hydrogenation processes, it is recommended to
5 stabilize using inhibitors such as hydroquinone or hydroquinone monomethyl ether.

When the acrylic acid contained in the secondary mixture removed according to the invention is at least partially esterified
10 before its hydrogenation, useful target esters are in particular methyl acrylate, ethyl acrylate, n-butyl acrylate and tert-butyl acrylate.

When removal of propionic acid and/or its esters from the
15 hydrogenation product mixture is desired, it may be effected in a manner known per se, for example by rectificative route.

The process according to the invention is suitable in particular when the propene used as a starting material for the selective
20 heterogeneously catalyzed gas phase oxidation has been obtained by preceding catalytic dehydrogenation of propane, as described in WO 01/96270, EP-A 11 71 146, DE-A 33 13 573 and US-A 31 61 670. The molecular hydrogen formed may subsequently be used for the hydrogenation in step c) of the process according to
25 the invention.

30

35

40

45

Examples

a) Comparative Example 1

5 All addresses relate to the figure of DE-A 19 924 532.

A heterogeneously catalyzed gas phase oxidation provided a product gas mixture (1) at a temperature of 270°C having the following composition of contents:

10

11.5 % by weight of acrylic acid,
0.3 % by weight of acetic acid,
280 ppm by weight of formic acid,
30 ppm by weight of propionic acid,

15 0.09 % by weight of maleic anhydride,

0.01 % by weight of acrolein,
0.1 % by weight of formaldehyde,
30 ppm by weight of furfurals,
0.001 % by weight of benzaldehyde,

20 0.3 % by weight of propene,

3.4 % by weight of oxygen,
5.3 % by weight of water,
1.7 % by weight of carbon oxides, and the remainder N₂.

25 The product gas mixture (3600 g/h) was cooled in a spray cooler (2) to a temperature of 136°C. The spray liquid used was 750 g/h (7) of a total of 7000 g/h of high boiler fraction (6) withdrawn via the collecting tray (5) (at a temperature of 100°C) from the separating column (3) (there was no bottom liquid 4). The spray
30 liquid was circulated via the tube bundle heat exchanger (8) operated with heat carrier oil. 40 g/h of high boilers were continuously withdrawn from the circuit (9).

The product gas mixture cooled to a temperature of 136°C was fed
35 to the separating column (10) below the collecting tray (5).

The column was a tray column having, viewed from the bottom upward, first 25 dual-flow and then 50 bubble cap trays (1 bubble cap per tray). The tray thickness was 49 mm. The dual-flow trays
40 have 6 holes per tray. The hole diameter of the first five dual-flow trays was 9.5 mm. The following 10 trays had a hole diameter of 9 mm and the hole diameter of the last 5 dual-flow trays was 8.7 mm. The tray above tray 15 was configured as a further collecting tray (11). This tray was used to take off
45 1800 g/h of a quality of acrylic acid (12) having a temperature of 97°C comprising

18

97.3	% by weight of acrylic acid,
0.8	% by weight of acetic acid,
154	ppm by weight of formic acid,
600	ppm by weight of propionic acid,
5 700	ppm by weight of furfural,
40	ppm by weight of maleic anhydride,
200	ppm by weight of benzaldehyde and
1.3	% by weight of water

10 and fed to a suspension crystallizer (13). A portion (6250 g/h) of the high boiler fraction withdrawn (14) was heated to 105°C in a tube bundle heat exchanger operated using heat carrier oil and recycled into the column at the 5th tray (16).

15 The crystallizer was a stirred tank (3 l capacity) having a helical stirrer. The heat of crystallization was removed via the jacket of the tank. The equilibrium temperature of the solution was 9.7°C. The suspension resulting from the crystallization (solids content about 25% by weight) was separated batchwise into
20 crystals and mother liquor by centrifugation at 2000 rpm (centrifuge diameter 300 mm) and a centrifuging time of 3 min. The crystals were then washed with molten (previously washed) crystals (80 g) for 20 sec at 2000 rpm. The mother liquor together with the washing liquid was recycled into the column at
25 15th tray (28).

The analysis of the crystals (370 g/h) gave the following contents:

30 99.5	% by weight of acrylic acid,
0.2	% by weight of acetic acid,
0.1	% by weight of formic acid,
200	ppm by weight of propionic acid,
60	ppm by weight of maleic anhydride,
35 200	ppm by weight of furfural,
30	ppm by weight of benzaldehyde, and
1000	ppm by weight of water.

At the top of the column, a gaseous mixture (17) was withdrawn
40 and subjected to a partial condensation in the spray cooler (18). 480 g/h of the resulting dilute acid were recycled into the top of the column at a temperature of 30°C (26). 220 g/h of the dilute acid were continuously withdrawn (the dilute acid contained 3% by weight of acrylic acid and 2.6% by weight of acetic acid). 90 g/h
45 of the dilute acid withdrawn were admixed with MEHQ (22) and, as a 0.5% by weight aqueous stabilizer solution (21), cooled to 18°C together with the remainder of dilute acid (23) using the

water-cooled tube bundle heat exchanger (24) and used as the spray liquid (25). Another portion of the dilute acid withdrawn was used to prepare a 0.5% by weight aqueous solution of 4-hydroxy-TEMPO (4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl) which was fed to the 75th tray of the separating column at a rate of 18 g/h and a temperature of 20°C (27).

The separating apparatus described could be operated for 40 days without significant polymer formation.

10

b) Example 1

In Comparative Example 1 from a), a formic acid bulge formed at the height of the 30th bubble cap tray (from below) (the reflux liquid at this column height contain 28% by weight of formic acid).

Withdrawal of a liquid side stream of 10 g/h at this column height allow the formic acid bulge to be reduced to 13% by weight.

The stationary composition of the withdrawn liquid side stream was substantially:

38% by weight of acrylic acid,
13% by weight of formic acid,
12% by weight of acetic acid and
37% by weight of water.

The side stream withdrawn is fed to a hydrogenation according to DE-A 23 10 754.

The purity of the crystals was slightly improved.

35 c) Comparative Example 2

The following description relates to Fig. 1 of DE-A 10115277 or Fig. 2 of EP-A 982 289.

A gas stream from the gas phase oxidation to give acrylic acid of 2900 l/h (STP), a temperature of 270°C and a pressure of 1.6 bar having the main components (each in % by weight)

nitrogen (75),
oxygen (3),
acrylic acid (12),
water (5),

CO (1),
CO₂ (3),
remainder, i.e. further components (1),

5 was cooled to a temperature of 150°C in a Venturi quench 1 by direct contact with quenching liquid (140 - 150°C) which was sprayed in through slits provided in the region of the narrowest cross section of the Venturi tube and comprised 57.4% by weight of diphenyl ether, 20.7% by weight of diphenyl, 20% by weight of
10 o-dimethyl phthalate and the remainder of other components. The proportion of the quenching liquid which remained in the form of liquid drops was the removed in a downstream drop separator (reservoir having a gas pipe leading upward) from the gas phase consisting of reaction gas and evaporating quenching liquid and
15 was recycled to the Venturi scrubber. A substream of the recycled quenching liquid was subjected to solvent distillation to distill over the quenching liquid and leave high-boiling secondary components behind which were incinerated.

20 The gas phase at a temperature of about 150°C was passed into the lower section of a randomly packed absorption column 2 (3 m high; glass double jacket; internal diameter 50 mm, three randomly packed zones of lengths (from the bottom upward) of 90 cm, 90 cm and 50 cm; the randomly packed zones from the bottom upward was
25 thermostatted as follows:

90°C, 60°C, 20°C; the second to last and the last randomly packed zones were separated by a chimney tray; the random packings were metal helices of stainless steel having a helix diameter of 5 mm
30 and a helix length of 5 mm; the absorbent was fed immediately above the middle randomly packed zone and exposed to the countercurrent of 2900 g/h of the absorbent likewise composed of 57.4% by weight of diphenyl ether, 20.7% by weight of diphenyl, 20% by weight of o-dimethyl phthalate and the remainder of other
35 components and introduced at a temperature of 50°C.

The unabsorbed gas mixture leaving the second randomly packed zone of the absorption column 2 in an upward direction was further cooled in the third randomly packed zone in order to
40 remove the condensable portion of the secondary components contained therein, for example water and acetic acid, by condensation. This condensate is referred to as dilute acid. To increase the separation performance, a portion of the dilute acid was recycled into absorption column 2 above the third randomly
45 packed zone of absorption column 2 at a temperature of 20°C. The dilute acid was withdrawn below the uppermost randomly packed zone from the chimney tray mounted there. The ratio of recycled

to taken-off dilute acid was 200 g/g. In addition to 97.5% by weight of water, the dilute acid withdrawn also comprised 0.8% by weight of acrylic acid. If required, this may be recovered as described in DE-A 19 600 955. 1600 l/h (STP) of the gas stream eventually leaving the absorption column 2 were recycled as cycle gas into the propene oxidation. The remainder was incinerated.

The effluent of absorption column 2 was fed to a forced-circulation flash evaporator 5 which was operated at 60 mbar and 105°C. An acrylic acid-laden solvent stream of 5230 g/h (main components, each in % by weight or ppm by weight: solvent 61, acrylic acid 30, acetic acid 8118 ppm, maleic anhydride 200 ppm) was separated into a first substream IIIA of 2160 g/h which predominantly comprised acrylic acid (main components, each in % by weight: solvent 20, acrylic acid 77 and acetic acid 0.22) and a second substream IIIB of 3070 g/h which substantially comprised the solvent (main components, each in % by weight or ppm by weight: solvent 83, acrylic acid 5 and acetic acid 636 ppm).

The substream IIIB was reduced to the top of stripping column 3. The stripping gas used was an air stream of 600 l/h (STP). The substream IIIB from the evaporator was fed to the top of the stripping column 3; the stripping column served here to free the solvent of acrylic acid. The solvent which had been freed of acrylic acid was taken off from the bottom of stripping column 3 and recirculated to the top of the absorption column 2. The diacrylic acid content in the solvent was 2.0% by weight.

The substream IIIA obtained in the evaporator 5 was condensed at 100 mbar in a heat exchanger 6 and the condensate was fed to the 28th tray of the rectification column 4 divided into two, to be precise to its stripping section. In the stripping section of the rectification column 4, the low boilers were stripped out of the substream IIIA in countercurrent using acrylic acid vapor while the medium boilers and high boilers remained predominantly in the liquid. A virtually low boiler-free stream b was withdrawn from the bottom of the stripping section of the rectification column 4 (main components in % by weight or ppm by weight: solvent 28, acrylic acid 71, acetic acid 721 ppm, maleic anhydride 4026 ppm). The substream b was fed to the common evaporator 7 of the stripping section and of the rectifying section of the rectification column 4 and a residual stream c was taken off from the evaporator 7 (480 g/h, main components in % by weight or ppm by weight: solvent 87, acrylic acid 10, maleic anhydride 700 ppm) and fed to the Venturi quench 1. For the purpose of recovering the desired quality of acrylic acid, the vapor stream from the

22

evaporator 7 was fed to the rectifying section of the rectification column 4 and freed of medium boilers and high boilers by the acrylic acid reflux. At the top of the rectifying section of the rectification column 4, a stream of 420 g/h of target product was taken off which still contained 1500 ppm of acetic acid and 50 ppm of maleic anhydride (otherwise, the total aldehyde content (including allyl acrylate) is < 300 ppm by weight and the total alkanecarboxylic acid content is likewise < 300 ppm by weight). The vapor from the stripping section of rectification column 4 was condensed as the residual stream a and contained 87% by weight of acrylic acid, 200 ppm by weight of solvent, 1510 ppm by weight of aldehydes, 1000 ppm by weight of allyl acrylate, 6% by weight of acetic acid and 0.7% by weight of formic acid, admixed with phenothiazine and likewise fed to the Venturi quench 1.

After the extraction of the dilute acid using a substream of the recirculated solvent stream, the diacrylic acid content of the dilute acid which was fed to incineration was 2.6% by weight.

20

All liquid acrylic acid-containing streams were polymerization-inhibited using phenothiazine. After a 14-day operating time, the workup had to be suspended owing to polymer formation.

25

d) Example 2

The residual stream a from Comparative Example 2 in c) was discharged from the workup zone and fed to a hydrogenation according to the invention of the acrylic acid present. This allowed the running time of the workup zone to be increased to 28 days.

35

40

45

We claim:

1. A process for preparing acrylic acid and/or its esters and
5 also of propionic acid and/or its esters in an integrated system, which comprises:
 - a) in a first zone, the reaction zone, subjecting propane,
10 propene, and/or acrolein to a selective heterogeneously catalyzed gas phase partial oxidation to form a product gas mixture A which comprises acrylic acid as the main product and aldehydes and/or saturated alkanecarboxylic acids as the secondary components,
 - b) in a second zone, the workup zone, removing from the
15 product gas mixture A
 - i) on the one hand, as a target product, a quality of
20 acrylic acid whose acrylic acid content is $\geq 90\%$ by weight, and, at the same time
 - ii) on the other hand, an acrylic acid-containing
25 secondary mixture, wherein either the total content (in mol%) of aldehydes based on the amount of acrylic acid present and/or the total amount (in mol%) of alkanecarboxylic acids, based on the amount of
30 acrylic acid present, is greater than the total aldehyde and/or alkanecarboxylic acid content on the same basis in the quality of acrylic acid removed under i),
- and
- c) converting the acrylic acid present in the secondary
35 mixture removed under ii), optionally after esterification, by hydrogenation using molecular hydrogen to propionic acid and/or its esters.

40

Preparation of acrylic acid and/or its esters and also of propionic acid and/or its esters in an integrated system

5 Abstract

In a workup zone, both acrylic acid of target product quality and an acrylic acid secondary mixture are removed from the product gas mixture which comprises acrylic acid and secondary components of a heterogeneously catalyzed gas phase partial oxidation. The target product quality has a lower content of secondary components than the secondary mixture. The acrylic acid present in the latter, optionally after preceding esterification, is converted by hydrogenation into propionic acid and/or its esters.

15

20

25

30

35

40

45